

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Phenolic
or
Naphthal
Cyan

(11) Publication number : 11-246785

(43) Date of publication of application : 14.09.1999

(51) Int.CI.

C09B 57/00
C07D231/08
C07D417/10
C07D487/04
G03C 7/38
G03C 7/392

(21) Application number : 10-049809

(71) Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22) Date of filing : 02.03.1998

(72) Inventor : MIKOSHIBA TAKASHI

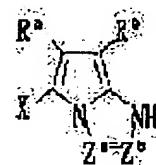
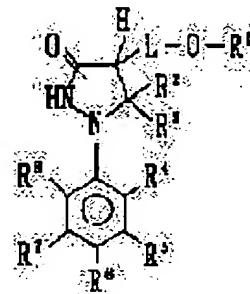
YOSHIOKA YASUHIRO

(54) PHENIDONE COMPOUND AND SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC MATERIAL CONTAINING SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photographic material having excellent color development and color reproducibility, reduced cyan color mixing and cyan stain, and high fastness by incorporating a phenidone compound with a cyan coupler.

SOLUTION: The phenidone compound is represented by formula I (L is an alkylene; R1 is an alkyl or an aryl; R2 and R3 are each hydrogen or an alkyl, or an aryl; and R4, R5, R6, R7, and R8 are each hydrogen or a substituent capable of being introduced into the benzene ring), and the cyan coupler is represented by formula II (one of Za and Zb is=N=, the other is-C(Rc)=; Ra and Rb are each an electron-attracting group having a Hammett's substituent constant σ_P of 0.20 or above; Rc is hydrogen or a substituent; X is hydrogen or a group which can leave in a coupling reaction with an aromatic prim. amine color developing agent in an oxidized form; provided that the group Ra, Rb, Rc+, or X may be a divalent group through which the compound bonds to an oligomer or a polymer chain to form a polymer).



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

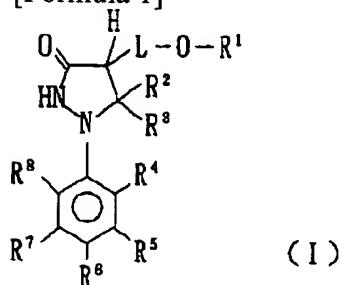
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Silver-halide color photography sensitive material characterized by the thing of the compound expressed with the following general formula (I) for which a kind is contained at least.

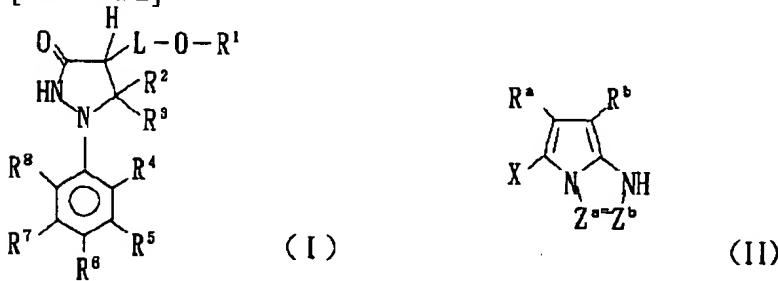
[Formula 1]



L expresses an alkylene machine among a formula and it is R1. An alkyl group or an aryl group is expressed. R2 and R3 A hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group is expressed independently respectively. R4, R5, R6, R7, and R8 It is a substituent independently replaceable to a hydrogen atom or the benzene ring respectively.

[Claim 2] At least one and the following general formula (II) of a compound which are expressed with the following general formula (I) Silver-halide color photography sensitive material characterized by containing at least one of the cyan couplers expressed.

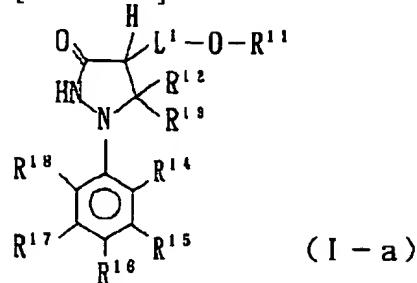
[Formula 2]



L of a formula (I), R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 L of a claim 1, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 It is homonymy. Formula (II) Inside, Za, and Zb -C (Rc) = or -N= is expressed, respectively. However, Za and Zb Either is -N= and is another side. - It is C (Rc) =. Ra And Rb It is Hammett's substituent-constant sigmap, respectively. A value expresses 0.20 or more electron withdrawing groups, and it is Ra. Rb sigmap The sum of a value is 0.65 or more. Rc A hydrogen atom or a substituent is expressed. X expresses the basis from which it can secede in a coupling reaction with the oxidant of a hydrogen atom or an aromatic primary-amine color developing agent. Ra, Rb, and Rc Or the basis of X may turn into a divalent basis, may combine with the polymer more than a dimer, or a macromolecule chain, and may form a single polymer or a copolymer.

[Claim 3] The compound of the following general formula (I-a).

[Formula 3]



The inside of a formula, and L1 Expressing the non-replaced alkylene machine of carbon numbers 1-20, R11 expresses the non-replaced alkyl group of carbon numbers 1-20, or an aryl group. R12 and R13 express a hydrogen atom, the non-replaced alkyl group of carbon numbers 1-20, or an aryl group independently respectively. R14, R15, R16, R17, and R18 express a hydrogen atom, the non-replaced alkyl group of carbon numbers 1-20, the non-replaced alkoxy group of carbon numbers 1-20, a chlorine atom, the sulfamoyl group of carbon numbers 0-20, or the carbamoyl group of carbon numbers 1-20 independently respectively.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-246785

(43)公開日 平成11年(1999)9月14日

(51)Int.Cl.
C 0 9 B 57/00
C 0 7 D 231/08
417/10
487/04
G 0 3 C 7/38

識別記号
1 3 9

F I
C 0 9 B 57/00
C 0 7 D 231/08
417/10
487/04
G 0 3 C 7/38

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全55頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-49809

(22)出願日 平成10年(1998)3月2日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 御子柴 尚
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(72)発明者 吉岡 康弘
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

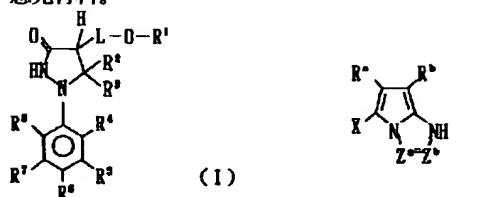
(54)【発明の名称】 フエニドン化合物およびそれを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57)【要約】 (修正有)

【課題】ハロゲン化銀カラー感光材料の発色性、色再現性、生保存性、ステイン、処理混色を改良する。シアン発色画像の堅牢性を高める。

【解決手段】一般式(I)の化合物およびそれを含有するハロゲン化銀感光材料。更に一般式(II)のシアンカブラーと一般式(I)の化合物を含有したハロゲン化銀感光材料。

で、両者の σ_p 値の和は0.65以上。R^cは水素原。Xは水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱しうる基。R^a、R^b、R^cまたは、Xの基が2価の基になり、2量体以上の多量体や高分子鎖と結合して重合体を形成しても良い。)

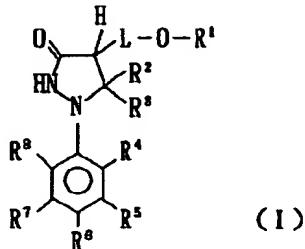


(式(I)中、Lはアルキレン基、R¹はアルキル基またはアリール基。R²、R³は水素原子、アルキル基またはアリール基。また、式(II)中、Z^a、Z^bの一方は、-N=、他方は-C(R^c)=。R^a R^bは、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引基

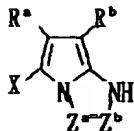
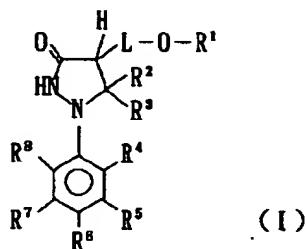
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表わされる化合物の少くとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】



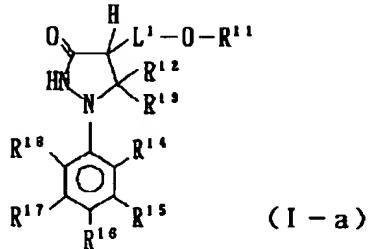
10 【化2】



式(I)のL、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は請求項1のL、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸と同義である。式(II)中、Z^a、Z^bはそれぞれ-C(R^c)=または-N=を表す。ただしZ^a、Z^bのいずれかは、-N=であり、他方は-C(R^c)=である。R^aおよびR^bは、それぞれハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引基を表し、且つR^aとR^bのσ_p値の和は0.65以上である。R^cは水素原子または置換基を表す。Xは水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱しうる基を表す。R^a、R^b、R^cまたは、Xの基が2価の基になり、2量体以上の多量体や高分子鎖と結合して单重合体もしくは共重合体を形成しても良い。

【請求項3】 下記一般式(I-a)の化合物。

【化3】



式中、L¹は炭素数1～20の無置換アルキレン基を表わし、R¹¹は、炭素数1～20の無置換アルキル基、またはアリール基を表わす。R¹²、R¹³は、各々独立に水素原子、炭素数1～20の無置換アルキル基、またはアリール基を表わす。R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸は各々50

*式中、Lはアルキレン基を表わし、R¹はアルキル基またはアリール基を表わす。R²、R³は各々独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表わす。R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は各々独立に水素原子、またはベンゼン環に置換可能な置換基である。

【請求項2】 下記一般式(I)で表わされる化合物の少なくとも1つと下記一般式(II)で表わされるシアニカプラーの少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

10 【化2】

※各々独立に水素原子、炭素数1～20の無置換アルキル基、炭素数1～20の無置換アルコキシ基、塩素原子、炭素数0～20のスルファモイル基、または炭素数1～20のカルバモイル基を表わす。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の構造のフェニドン化合物を用いて色再現性、各種ステイン、処理混色を改良したハロゲン化銀感光材料に関するものである。又、このような写真的効果を発現する新しいフェニドン化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族第一級アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチソ、フェノキサジン、フェナジン等の色素ができ、画像が形成されることはよく知られている。この写真方式においては、減色法が用いられており、イエロー、マゼンタ、シアニン色素によって色画像が形成される。このとき減色法の3原色に発色するカプラーは、各々その補色の光に感光するように分光増感されたハロゲン化乳剤と共に乳化分散され、それらが重層塗布されて、フルカラー写真を構成している。しかし現像時に発生したカラー現像主薬酸化体が発生した層で消費されずに拡散し、他の層でカプラーと反応すると不要な吸収による色のにごりが生ずる。このいわゆる処理混色を低減するために、乳剤層間にカラー現像主薬酸化体を反応により失活させる化合物、いわゆる混色防止剤を使用す

ることが一般的である。混色防止剤としては、ハイドロキノン類、アシリヒドラジン類、フェニドン類といった還元剤が用いられるが、その効果は十分でなく更なる改良が望まれていた。また、乳剤層中にカブラーよりカラー現像主薬酸化体との反応性が高い化合物を添加する方法も処理混色の低減には有効である。この場合にも還元剤としてフェニドン類が用いられる。又、未発色カブラーと膜に残存するカラー現像主薬が経時で反応し発色するステインの低減にもフェニドン類は有効である。しかし、フェニドン類には、混色防止能が高いものの程、フェニドン類自身の安定性が低いといった問題があり、活性と保存安定性の両立が望まれていた。

【0003】一方、シアン色素画像を形成するために、従来、フェノール、又はナフトール系カブラーが用いられている。しかしながら、これらのカブラーから形成される色素は、イエローからマゼンタの領域において好ましくない吸収を持っているために、色再現性を悪化させる問題を有しており、これを解決することが切に望まれている。この問題を解決する手段として、米国特許第4,728,598号、同4,873,183号、欧洲特許出願公開第0249453A2号等に記載のヘテロ環化合物が提案されている。しかしこれらのカブラーは、カップリング活性が低かったり、色素の堅牢性が悪い等の致命的欠点を有している。これらの問題を克服したカブラーとして、米国特許第5,256,526号、欧洲特許第0545300号に記載のビロロトリアゾールカブラーが提案されている。これらのカブラーは、色相、カップリング活性と言う点で優れている。しかしながら生成色素画像の堅牢性は必ずしも充分ではなく、特に低発色濃度部での光堅牢性が従来のカブラーより劣つており改良が望まれていた。さらに、白地の白色度が経時後も、より高いことが望まれていた。

【0004】また、ビロロトリアゾールカブラーはp-フェニレンジアミン系カラー現像主薬との反応で生成する色素の分子吸光係数が高いため、他層での銀現像の結果生成した現像主薬酸化体が赤感層に拡散し、赤感層においてシアンカブラーと反応してシアン濃度が上昇する、いわゆる処理時の混色が大きい欠点があった。また、ビロロトリアゾールカブラーは生成色素の吸光係数が高いため、処理時の発色現像工程以降の工程や、処理後の経時において膜中に残存するカラー現像主薬とカブラーが反応することに起因する処理後のシアンステインが高くなるという欠点があった。特開平5-150423号に、フェニドン化合物などの含窒素化合物をビロロトリアゾールカブラーと併用すると、色再現性、堅牢性が改良されると記載されている。しかし、この効果は十分なものではなかった。前述のように、フェニドン化合

物には、感材中の生保存性が劣るという問題があった。このため長期間感光材料を保管するとフェニドンの量が減少し、処理時のシアンステインや他のシアンステインの抑制が不十分になる欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、色再現性に優れ、感光材料の保存安定性が改良されたハロゲン化銀カラー感光材料を提供することにある。本発明の第2の目的は、処理時の混色の低減されたハロゲン化銀カラー感光材料を提供することにある。本発明の第3の目的は、ステインの低減されたハロゲン化銀カラー感光材料を提供することにある。本発明の第4の目的は発色性、堅牢性に優れたハロゲン化銀カラー感光材料を提供することにある。本発明の第5の目的は、生保存条件での性能変化が少い感光材料を提供することにある。本発明の第6の目的は、新規なフェニドン化合物を提供することである。

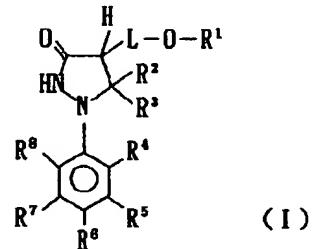
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らはフェニドン化合物の構造と、活性や保存性に関して鋭意研究を行った結果、上記の目的は、以下の構成①、②、③により達成されることを見出した。

① 下記一般式(I)で表わされる化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0007】

【化4】

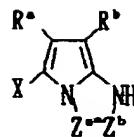
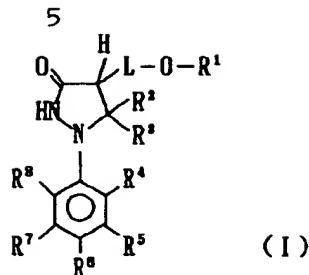


【0008】式中、Lはアルキレン基を表わし、R¹はアルキル基またはアリール基を表わす。R²、R³は各々独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表わす。R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は各々独立に水素原子、またはベンゼン環に置換可能な置換基である。

② 下記一般式(I)で表わされる化合物の少なくとも1つと下記一般式(II)で表わされるシアンカブラーの少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0009】

【化5】

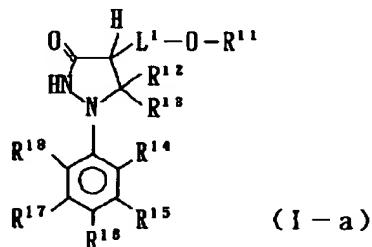


【0010】式(I)のL、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は前項1のL、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸と同義である。式(II)中、Z^a、Z^bはそれぞれ-C(R^c)=または-N=を表す。ただしZ^a、Z^bのいずれかは、-N=であり、他方は-C(R^c)=である。R^aおよびR^bは、それぞれハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引基を表し、且つR^aとR^bのσ_p値の和は0.65以上である。R^cは水素原子または置換基を表す。Xは水素原子、または芳香族第一級アミンカラーモニマーと主張の酸化体とのカップリング反応において離脱する基を表す。R^a、R^b、R^cまたは、Xの基が2価の基になり、2量体以上の多量体や高分子鎖と結合して单重合体もしくは共重合体を形成しても良い。

③ 下記一般式(I-a)の化合物。

【0011】

【化6】



【0012】式中、L'は炭素数1~20の無置換アルキレン基を表わし、R11は、炭素数1~20の無置換アルキル基、またはアリール基を表わす。R12、R13は、各々独立に水素原子、炭素数1~20の無置換アルキル基、またはアリール基を表わす。R14、R15、R16、R17、R18は各々独立に水素原子、炭素数1~20の無置換アルキル基、炭素数1~20の無置換アルコキシ基、塩素原子、炭素数0~20のスルファモイル基、または炭素数1~20のカルバモイル基を表わす。

【0013】

【発明の実施の態様】ここで、本明細書で用いられるハメットの置換基定数σ_p値について若干説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L.P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数にはσ_p値とσ_a値があり、これらの値は多くの*50

*一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J.A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数σ_pにより限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。本発明の一般式(II)で表される化合物はベンゼン誘導体ではないが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なくσ_p値を使用する。本発明においては今後、σ_p値をこのような意味で使用する。また、本発明でいう「親油性」とは室温下での水に対する溶解度が10%以下のものである。

【0014】本明細書中、脂肪族とは、直鎖、分岐又は環状で飽和であっても不飽和であってもよく、例えばアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、またはシクロアルケニルを表し、これらはさらに置換基を有していても良い。また、芳香族とはアリールを表し、これはさらに置換基を有していても良く、複素環(ヘテロ環)とは環内にヘテロ原子を持つものであり、芳香族基であるものを含み、さらに置換基を有してもかまわない。本明細書中の置換基およびこれらの脂肪族、芳香族及び複素環における有してもよい置換基としては、特に規定のない限り置換可能な基であればよく、例えば脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、複素環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、脂肪族カルバモイル基、芳香族カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基、脂肪族フルファモイル基、芳香族スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、芳香族スルホンアミド基、脂肪族アミノ基、芳香族スルフィニル基、芳香族スルフィニル基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、メルカブト基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシアミノ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。

【0015】以下に本発明の一般式(I)で表わされる化合物について詳しく述べる。式(I)中、Lは置換もしくは、無置換のアルキレン基(全炭素数は1~30が

好ましく、無置換アルキレン基（部分）の炭素数は1～20が好ましい）を表わす。前記置換アルキレン基の置換基としては、例えば炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数0～20のアミノ基（アルキル基で置換されていてもよい）、炭素数1～20のアシルアミノ基、炭素数1～20のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6～20のアリールスルホニルアミノ基が挙げられる。アルキレン基は、置換されているより無置換の方が好ましい。炭素数は、1～12がより好ましく、1～3が更に好ましい。とりわけ2が最も好ましい。Lの具体例としては、メチレン、エチレン、1, 3-プロピレン、1-メチルエチレン、2-メチルプロピレン、1, 4-ブチレン、1, 5-ブンチレン、1, 6-ヘキシレン、1, 7-ヘプチレン、1, 8-オクチレン、1, 9-ノニレン、1, 10-デシレンである。

【0016】R¹ は、置換もしくは無置換のアルキル基（好ましくは総炭素数1～30、無置換部分の炭素数が1～20のアルキル基）、置換又は無置換のアリール基（好ましくは総炭素数が6～30のアリール基）を表わす。R¹ が置換アルキル基であるときの置換基は、アリール基（炭素数6～20、例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、ナフチル）、ヘテロ環基（炭素数1～20、例えば2-フリル、2-チエニル、2-ビリジル、モルホリノ）、アミノ基（炭素数2～20、例えばジメチルアミノ）、アルコキシ基（炭素数1～20、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n-オクチルオキシ）、アリールオキシ基（炭素数6～20、例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ）、アニリノ基（炭素数6～20、例えば、N-メチルフェニルアミノ）、スルファモイル基（炭素数1～20、例えばメタノスルホニルアミノ、ブタンスルホニルアミノ、トルエンスルホニルアミノ）、などが挙げられる。

【0017】R¹ が置換アリール基であるときの置換基は、アルキル基（炭素数1～20、例えばメチル、エチル、n-ブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル、1, 1-ジメチル-3, 3-ジメチル-1-ブチル）や、その他にR¹ が置換アルキル基であるときに挙げた置換基が例として挙げられる。R¹ は、アルキル基であるよりもアリール基である方が好ましい。R¹ が置換アリール基であるときの置換基は、アルキル基又は、アルコキシ基が好ましい。

【0018】R²、R³ は、各々独立に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基（好ましくは総炭素数が1～30、無置換部分の炭素数が1～20のアルキル基）、または置換もしくは無置換のアリール基（好まし

くは総炭素数6～30のアリール基）を表わす。R²、R³ が置換アルキル基であるときの置換基は、R¹ が置換アルキル基であるときの置換基として挙げたものが例として挙げられる。R²、R³ がアルキル基であるときは、置換されていない方が好ましい。

【0019】R²、R³ が置換アリール基であるときの置換基は、R¹ が置換アリール基であるときの置換基として挙げたものが例として挙げられる。R²、R³ がアリール基であるときは、置換されていない方が好ましい。R²、R³ は、水素原子であることが好ましく、更にはR²、R³ 共に水素原子であることが好ましい。

【0020】R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な置換基である。R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ が置換基であるときの例は、ハログン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレア基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基等を挙げることができる。

【0021】R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ は好ましくは、ハログン原子（例えば、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素）、アルキル基（炭素数1～20、例えば、メチル、エチル、i-ブロピル、*t*-ブチル、*t*-アミル）、アルコキシ基（炭素数1～20、例えばメトキシ、エトキシ、n-オクチルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ、*t*-ブトキシ）、アシルアミノ基（炭素数1～20、例えば、アセチルアミノ、ビバロイルアミノ、パルミトイルアミノ、ステアロイルアミノ）、スルホンアミド基（炭素数1～20、例えばメタノスルホニルアミノ、p-トルエンスルホニルアミノ）である。R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ は、全て水素原子であるか、いずれか1つが置換基であることが好ましい。

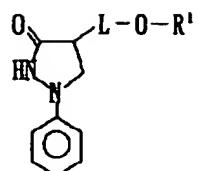
【0022】本発明の一般式（I）で表わされる化合物の具体例を以下に示す。*印は酸素原子との結合位置を表わす。

【0023】

【化7】

9

10



化合物番号	L	R'
1	-CH ₂ -CH ₂ -	
2	-CH ₂ -CH ₂ -	
3	-CH ₂ -CH ₂ -	
4	-CH ₂ -CH ₂ -	
5	-CH ₂ -CH ₂ -	
6	-CH ₂ -CH ₂ -	
7	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	
8	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	

【0024】

* * 【化8】

11

12

化合物番号	L	R ¹
9	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	* -  OC ₆ H ₅ ^(a)
10	-CH ₂ -	* -  OC ₆ H ₁₁ ^(a)
11	-CH ₂ -CH ₂ -	* -  OCH ₃
12	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	* -  -h
13	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	* -  +
14	-CH ₂ -CH ₂ -	* -  -OC ₆ H ₁₇ ^(a)
15	-CH ₂ -CH- CH ₃ -	* -  +
16	-CH ₂ -CH- -	* -  -h
17	-CH ₂ -CH ₂ -	-C ₆ H ₁₇ ^(a)
18	-CH ₂ -CH- -	-O -  Cl -OC ₆ H ₁₇ ^(a)

【0025】

* * 【化9】

(8)

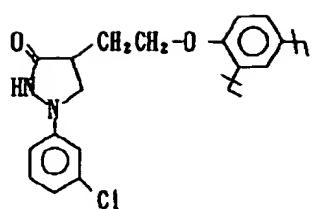
特開平11-246785

化合物番号	L	R ¹
19	-CH ₂ -	‡ -C ₆ H ₅ -N(C ₂ H ₅) ₂
20	-CH ₂ -	‡ -C ₆ H ₅ -N(C ₂ H ₅)SO ₂
21	-CH ₂ -CH ₂ -	‡ -C ₆ H ₅ -C(=O)-N(C ₈ H ₁₇) ₂
22	-CH ₂ -CH ₂ -	‡ -C ₆ H ₅ -SO ₂ N(C ₈ H ₁₇) ₂
23	-CH ₂ -CH(OCH ₃)-CH ₂ -	‡ -C ₆ H ₅ -CO-N(C ₈ H ₇) ₂
24	-CH ₂ -CH ₂ -	‡ -C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₅ -OC ₈ H ₁₇
25	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	‡ -C ₆ H ₅ -O-C ₈ H ₁₇
26	-CH ₂ -CH ₂ -	‡ -C ₆ H ₅ -OC ₈ H ₁₇
27	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH(C ₈ H ₁₇) ₂

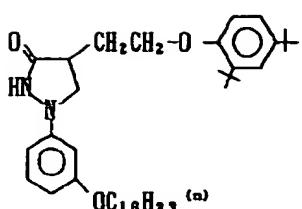
[0026]

* * 【化10】

28 15

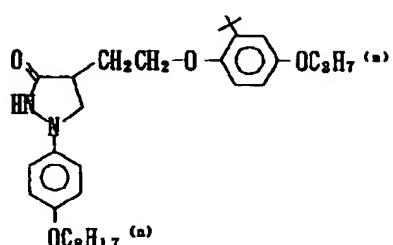


29

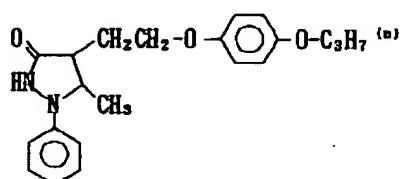


16

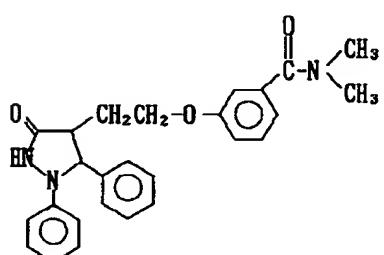
30



31



32

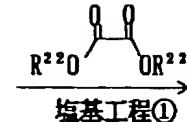
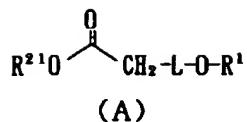


【0027】本発明の一般式(I)で表わされる化合物
の合成法について説明する。一般式(I)で表わされる
化合物は、以下のルートにより合成することができる。*

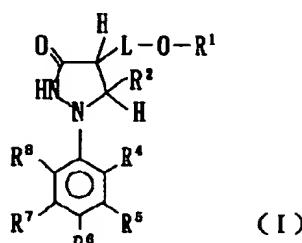
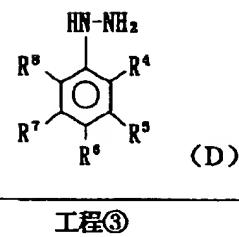
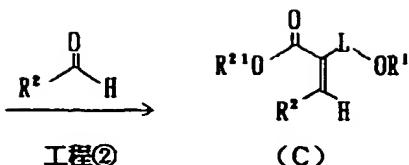
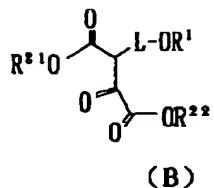
*【0028】

【化11】

17



18



【0029】式中、R¹、L、R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ は、式 (I) のR¹、L、R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ と同義である。R²¹、R²²は、各々独立に炭素数1～10のアルキル基を表わす。その例としては、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-オクチルが挙げられる。R²¹、R²²は好ましくは、メチル又はエチルである。工程 (I) について説明する。

【0030】本反応で用いる塩基は、一般式 (A) で表される化合物の水素原子を引き抜くことができるものならば、いずれのものでも使用できる。例えば、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリドなどの金属ヒドリド、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等の金属アルコラート、ナトリウムアミド、リチウムジイソブチルアミドなどの金属アミドなどである。コストの点から金属アルコラートを使用することが好ましい。また、あらかじめ水素原子を引き抜いた一般式 (A) の化合物のエノレートを使用してもよい。塩基の当量は、一般式 (A) の化合物に対して0.1から10当量が好ましく、更に好ましくは1から3当量であり、1から1.3当量が最も好ましい。本反応は、無溶媒でも溶媒を使用してもよい。使用する溶媒は、塩基と反応しないものが好ましく、例えば芳香族系溶媒（ベンゼン、トルエン、キシレン）、アルカン系溶媒（オクタンなど）、エーテル系溶媒（ジブチルエーテル）などがよい。

【0031】本反応は反応の進行と共にアルコールが副生し、反応速度を低下させる。このため反応を完結させるために、アルコールを分離する必要がある。アルコールの分離法としては、常圧、あるいは減圧下で留去する方法が好ましい。反応温度は、金属アルコラートを塩基として用いるときは、50℃から200℃が好ましい。*50

20* 更に好ましくは80℃から150℃である。塩基として金属アミドを用いるときは、-100℃から0℃が好ましい。一般式 (A) の化合物の反応液の濃度は、ニート（無溶媒）から0.001mol/リットルが好ましい。更に好ましくはニートから0.1mol/リットルである。反応時間は、10分から24時間が好ましく、更に好ましくは1時間から6時間である。工程②について詳しく説明する。本反応は、一般式 (B) で表される化合物とホルムアルデヒドを反応させて化合物 (C) を合成する反応である。一般式 (B) の化合物1モルに対するホルムアルデヒドの使用モル数は一般に0.5～1.0であり、好ましくは0.5～3であり、より好ましくは1～1.3である。

【0032】本合成の反応は、溶媒を用いても用いなくてもよいが、反応溶液の攪拌性の観点から溶媒を使用した方が好ましい。溶媒としては、一般式 (B) で表される化合物と反応しない溶媒であればいずれでも使用することができる。例えば、アルコール系溶媒（メタノール、エタノール、n-ブタノール、t-ブタノール、イソブロノール、グリコール、グリセリン、MFG、メチルセルソルブ）、エステル系溶媒（酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル）、ハロゲン系溶媒（四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエタン、クロロベンゼン）、アミド系溶媒（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド）、芳香族系溶媒（ベンゼン、トルエン、キシレン）、アルカン系溶媒（ヘキサン、ペンタン、石油エーテル）、エーテル系溶媒（ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン）、アセトニトリル、水などが例として挙げられる。好ましくは、メタノール、エタノールである。

【0033】反応に用いるホルムアルデヒドについて説

明する。ホルムアルデヒドとして、気体状のホルムアルデヒドを使用してもよく、またバラホルムアルデヒド、ホルマリン（ホルムアルデヒドの水溶液）、トリオキサンなどをホルムアルデヒド源として使用してもよい。好ましくは、ホルマリンである。反応に用いる塩基は、一般式（B）の化合物の水素原子を引き抜きエノレートを発生させることができる塩基ならいずれでも使用できる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの金属水酸化物、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリドなどの金属ヒドリド、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等の金属アルコラート、ナトリウムアミド、リチウムジイソブチルアミドなどの金属アミド、その他有機塩基などが使用できる。また、あらかじめ水素原子を引き抜いた一般式（B）の化合物のエノレートを使用してもよい。特に一般式（B）の化合物の合成時エノレートの形で一般式（B）の化合物が得られる場合は、そのまま使用することが好ましい。塩基の当量は、一般式（B）の化合物に対して0.1から10当量が好ましく、更に好ましくは1から3当量であり、1から1.3当量が最も好ましい。

【0034】反応温度は、-20℃から180℃の範囲を選択できる。好ましくは0℃から100℃であり、更に好ましくは20℃から60℃である。反応時間は5分から50時間である。好ましくは20分から3時間である。更に好ましくは30分から2時間である。一般式（B）の化合物の反応濃度は、ニート（無溶媒）から0.001mol/リットルまでの範囲を選択できる。好ましくはニートから0.01mol/リットルである。更に好ましくは5mol/リットルから0.1mol/リットルである。次に一般式（I）の化合物の合成法について述べる。

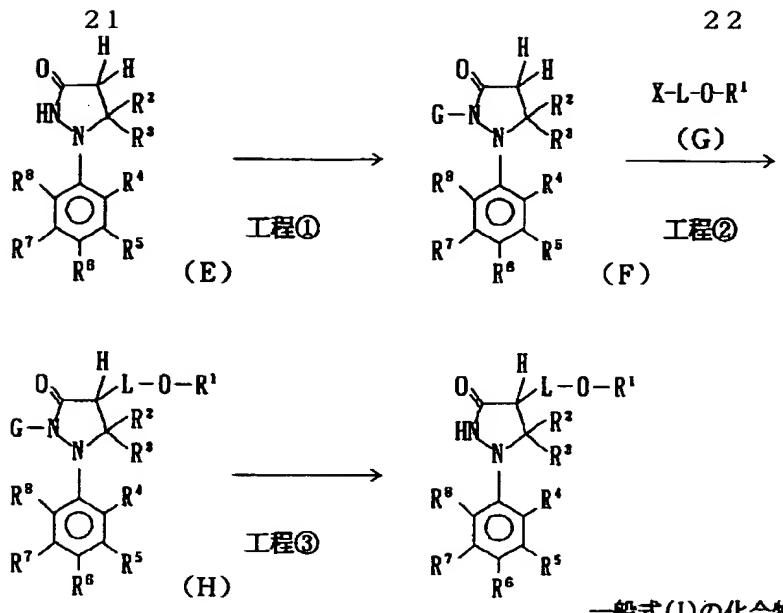
【0035】本発明の一般式（I）で表されるフェニドン類の合成法は、一般式（C）で表される化合物と一般式（D）で表されるヒドラジン化合物とを塩基条件下縮合する方法である。一般式（C）の化合物と一般式（D）の化合物との使用モル比は、好ましくは3:1~

1:3であり、より好ましくは1:1.3~1:1である。本反応で用いる塩基としては、金属アルコキシド（セーブトキシカリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド）、金属ヒドリド（カリウムヒドリド、ナトリウムヒドリド）、金属アミド（ナトリウムアミド、リチウムジイソブチルアミド）が好ましい。塩基の使用量は0.1から10当量が好ましい。より好ましくは1から1.5当量である。本発明に使用するヒドラジン化合物がフリーの状態で入手できるときは、そのまま用いることができる。塩として入手できる場合には、一旦、フリー化してから用いるか、反応系内でフリー化して用いる。ヒドラジン化合物としてヒドラジンの塩を使用する場合は、ヒドリジンを遊離させるため更に一当量の塩基を加えることが好ましい。反応溶媒は、芳香族系溶媒（ベンゼン、トルエン、キシレン）、アルコール系溶媒（n-ブタノール、n-オクタノール）、アルカン系溶媒（オクタン、石油エーテル）が好ましい。反応温度は-20℃から180℃が好ましく、より好ましくは0℃から140℃であり、更に好ましくは40℃から100℃である。一般式（VI）の化合物の反応濃度はニート（無溶媒）から0.001mol/リットルである。より好ましくは2mol/リットルから0.01mol/リットルである。生成したフェニドン類は、塩基性条件下では空気中の酸素によって酸化分解される。これを避けるため、反応系を窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性なガスでバージ、もしくはフローすることが好ましい。また、2,6-ジセーブトキシ-4-メチルフェノールのようなラジカル禁止剤を少量添加してもよい。ラジカル禁止剤の添加量は、フェニルヒドラジンの0.001mol/リットルから0.1mol/リットルが好ましい。より好ましくは0.01mol/リットルから0.05mol/リットルである。

【0036】又、本発明の一般式（I）で表わされる化合物は、以下のルートで合成することもできる。

【0037】

【化12】



【0038】式中、L、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は一般式(I)のL、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸と同義である。Gは保護基を表わす。Xは、求核置換反応における脱離基を表わす。Gで表わされる保護基としては、シリル基(トリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)、ベンジル基が例として挙げられる。Xは、求核置換反応における脱離基を表わす。Xとしては、ハロゲン原子(塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、スルホン酸エステル(トシラート、メシラート、プロシラート)、活性化された酸素原子などである。活性化された酸素原子は、水酸基に対して、脱水縮合剤を作用させて形成する。脱水縮合剤の例としては、酸無水物、酸クロリド、ジシクロヘキシルカルボジイミド等が挙げられる。

【0039】工程①では、例えばシリル基で保護する場合はシリルクロリドと塩基の反応で合成できる。t-ブチルジメチルシリルクロリドとイミダゾールの組み合わせが例として挙げられる。溶媒は、芳香族系溶媒、アルカン系溶媒、エーテル系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒を用いることができる。温度は、一般的には-70~180°Cで行う。好ましくは0~60°Cである。工程②の溶媒は、エーテル系溶媒、芳香族

* 系溶媒、アルカン系溶媒が好ましい。最も好ましくは、
20 エーテル系溶媒である。反応温度は、一般に-100°C
～60°Cである。好ましくは、-78°C～-30°Cであ
る。最も好ましくは-78°C～-50°Cである。

【0040】使用する塩基は、金属ヒドリド（ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリド等）、金属アミド（ナトリウムアミド、リチウムアミド等）、アルキル金属（n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム）、アリール金属（フェニルリチウム）などである。その中でもアルキル金属が好ましい。化合物（F）に対する換基は、0.1-1.0当量が好ましく、0.2

30 ～1.5当量が更に好ましく、1.0～1.3当量が最も好ましい。手順としては、化合物(F)を反応溶媒に溶解した後、塩基を作用させて化合物(F)のエノラートを生成させた後、化合物(G)を添加することが好ましい。工程③では、保護基Gにより最適な脱保護条件が異なるが、各々公知の条件で脱保護できる。例えばシリル基の場合は、塩酸、硫酸などの酸を用いて、脱保護を用うことが好ましい。

【0041】合成例1

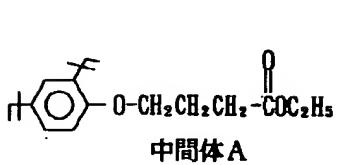
40 【0042】
* 【化13】

23

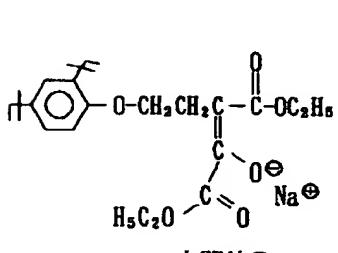


$\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$
工程1

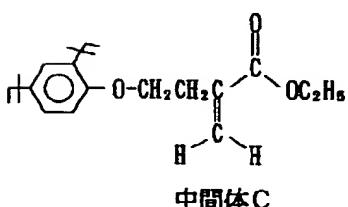
24



$\xrightarrow{\text{H}_5\text{C}_2\text{O}}$
工程2



$\xrightarrow{\text{H}_2\text{C=O}}$
工程3



$\xrightarrow{\text{HN-NH}_2}$
工程4 化合物1

【0043】(工程1) 出発原料1 100g、エタノール21.6g、濃硫酸0.50ml、トルエン300mlを還流し、共沸する水分を分水器を用いて除いた。2時間反応させた後冷却し水500mlと酢酸エチル500mlを加えて抽出を行った。有機層を水洗、乾燥後、溶媒を留去して中間体Aを109g得た(収率 定量的)。

【0044】(工程2) 中間体A 30.0g、しづう酸ジエチル16.4g、ナトリウムエトキシド7.6g、トルエン10.0mlを加えて110℃で加熱する。トルエン、生成するエタノールをアスピレーターを用い減圧留去する。1時間反応後、メタノール50ml、酢酸エチル100ml、水100mlを加えた後、希塩酸を加えpH5になるまで中和した。分液を行い、有機層を水洗、乾燥後、溶媒を減圧留去し、中間体B 37.2g得た(収率 定量的)。

(工程3) 中間体B 30g、ナトリウムエトキシド(95w%)5.40g、メタノール100mlを60℃で搅拌しているところへ、ホルマリン(37w%)7.33gを滴下した。10分反応後水300ml、酢酸エチル300mlを加え抽出を行い、有機層を水洗、乾燥後、溶媒を減圧留去し粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製を行い(酢酸エチル/ヘキサン=1:1)、中間体Cを16.7g得た(収率 *50

*66.8%)。

【0045】(工程4) ナトリウムメトキシド(95w%)2.78g、トルエン100mlを窒素気流下100℃に加熱し、フェニルヒドラジン5.29gを滴下した。30分搅拌した後、中間体C 15.8gを滴下した。30分間反応後冷却し、希塩酸水300mlに注ぎ、酢酸エチル300mlを加えて抽出を行った。有機層を水洗、乾燥し、溶媒を減圧留去し、粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製を行った(酢酸エチル/ヘキサン=1:1)。更にメタノールを用いて再結晶を行い、化合物1を16.0g得た(収率 85.9%)。融点は99~100℃であった。構造はMassスペクトルと300MHz NMRを用いて確認した。

(合成例2) 原料として γ -(2,4-ジエトキシ-2-チルフェノキシ)-2-プロピオン酸エチルを用いて、合成例1と同様に化合物2を合成した。トータル収率は、84.0%であった。融点は173~174℃であった。構造はMassスペクトルと300MHz NMRを用いて確認した。化合物3~32も同様にして合成を行った。全てMassスペクトルとNMRスペクトルで構造を確認した。

【0046】本発明の化合物は、処理混色を抑制する効果を有する。イエローの処理混色を抑制する場合は、青層にイエローカプラーと共に添加することが好まし

い。同様に、マゼンタの処理混色を抑制する場合は、緑感層にマゼンタカプラーと共に添加することが好ましい。更に、シアンの処理混色を抑制する場合は、赤感層にシアンカプラーと共に添加することが好ましい。又、本化合物は、隣接層での銀現像により発生し拡散して来るカラー現像主薬酸化体を消失させ処理混色を抑制するために、いわゆる中間層に添加することができる。この場合、本発明の化合物は中間層に添加されているハイドロキノン等の混色防止剤の能力を増強する作用を示す。本発明の化合物の使用量は、目的に応じて変化させることができ特に限定されない。使用量としては、感光材料1m²当たり0.0002g～20gが好ましい。乳剤層に添加して使用する場合は、共に使用するカプラー1m²に対して、1.0～0.01mol当量が好ましく、0.5～0.1mol当量が更に好ましい。中間層に添加して使用する場合は、共に使用する混色防止剤1molに対して、1.0～0.01mol当量が好ましく、0.3～0.05mol当量が更に好ましい。

【0047】本発明の化合物は、一般式(II)で表わされるシアンカプラーの処理混色や処理後のシアンステインを低減するために使用することができる。

【0048】以下に本発明の一般式(II)で表されるシアンカプラーについて詳しく述べる。Z^a及びZ^bはそれぞれ-C(R^c)=又は-N=を表す。但し、Z^a及びZ^bの何れか一方は-N=であり、他方は-C(R^c)=である。

【0049】R^cは水素原子又は置換基を表し、置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルオキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基等を挙げることができる。これらの基はR³で例示したような置換基で更に置換されていてもよい。

【0050】さらに詳しくは、R^cは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(例えば、炭素数1～32の直鎖、または分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、トリデシル、2-メタンスルホニルエチル、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル、3-(4-(2-(4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ)ドデカンアミド)フェニル、2-エトキシリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-(2,4-ジ-t-アミルフェノキシ)プロピル)、アリール基(例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2,4-ジ-t-アミルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル)、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ビリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-(2,4-ジ-t-アミルフェノキシ)ブタンアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド、2-(4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ)デカンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ドデシルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミノアニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、N-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-(2-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド)アニリノ)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-t-ブチルフェノキシ)プロピルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5-t-ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-(3-(2,4-ジ-t-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイ

ル)、アリール基(例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2,4-ジ-t-アミルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル)、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ビリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-(2,4-ジ-t-アミルフェノキシ)ブタンアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド、2-(4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ)デカンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ドデシルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミノアニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、N-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-(2-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド)アニリノ)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-t-ブチルフェノキシ)プロピルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5-t-ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-(3-(2,4-ジ-t-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイ

ル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ビバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド、3-オクタデセニルスルシンイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアリルチオ、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ビリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、ドテカソルフィニル、3-ベンタデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル)を表す。

【0051】R^cとして好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレトイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基を挙げることができる。

【0052】更に好ましくはアルキル基、アリール基であり、凝集性の点からより好ましくは、少なくとも一つの置換基を有するアルキル基、アリール基であり、更に好ましくは、少なくとも一つのアルキル基、アルコキシ基、スルホニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミド基又はスルホンアミド基を置換基として有するアルキル基若しくはアリール基である。特に好

ましくは、少なくとも一つのアルキル基、アシルアミド基又はスルホンアミド基を置換基として有するアルキル基若しくはアリール基である。アリール基においてこれらの置換基を有する際には少なくともオルト位又はパラ位に有することがより好ましい。

【0053】本発明のシアノカブラーは、R^aとR^bがいずれも0.20以上の電子吸引性基であり、且つR^aとR^bの σ_p 値の和が0.65以上にすることでシアノ画像として発色するものである。R^aとR^bの σ_p 値の和としては、好ましくは0.70以上であり、上限としては1.8程度である。

【0054】R^a及びR^bはハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基である。好ましくは、0.30以上の電子吸引性基である。上限としては1.0以下の電子吸引性基である。

【0055】 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基であるR^a及びR^bの具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネット基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σ_p 値が0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、複素環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネット基が挙げられる。

これらの置換基のうち更に置換基を有することが可能な基は、R^cで挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0056】R^a及びR^bを更に詳しく述べると、 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基としては、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-(4-n-ベンタデカソアミド)フェニルカルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-(3-(2,4-ジテアミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、iso-プロピルオキシカルボニル、tert-ブチルオキシカルボニル、iso-ブチルオキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基(例えば、ジメチルホスホノ)、ジアリールホス

ホノ基(例えば、ジフェニルホスホノ)、ジアリールホスフィニル基(例えば、ジフェニルホスフィニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えば、3-ベンタデシルフェニルスルフィニル)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)、アシルチオ基(例えば、アセチルチオ、ベンゾイルチオ)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)、チオシアネート基、チオカルボニル基(例えば、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメタン、ヘアフロロプロパン)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ベンタフロロフェニルオキシ)、ハロゲン化アルキルアミノ基(例えば、N,N-ジ-(トリフロロメチル)アミノ)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ、1,1,2,2-テトラフロロエチルチオ)、 σ 0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、2,4,6-トリクロロフェニル、ベンタクロロフェニル)、複素環基(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピロリル)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ)またはセレノシアネート基を表す。これらの置換基のうち更に置換基を有することが可能な基は、R^cで挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0057】R^a及びR^bの好みしいものとしては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルキルオキシ基、ハロゲン化アルキルチオ基、ハロゲン化アリールオキシ基、2つ以上の σ 0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、及び複素環基を挙げることができる。更に好みしくは、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アリールスルホニル基、カルバモイル基及びハロゲン化アルキル基である。R^aとして最も好みしいものは、シアノ基である。R^bとして特に好みしいものは、アルコキシカルボニル基であり、最も好みしいのは、分岐したアルコキシカルボニル基(特にシクロアルコキシカルボニル基)である。

ある。

【0058】Xは水素原子または芳香族第一級アミンカーラー現像主素の酸化体とのカップリング反応において離脱しうる基を表すが、離脱しうる基を詳しく述べればハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニアミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基、カルバモイルアミノ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基、イミド基、アリールアゾ基などがあり、これらの基は更にR^cの置換基として許容された基で置換されていてもよい。

【0059】さらに詳しくはハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基(例えば、エトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メチルスルホニルエトキシ、エトキシカルボニルメトキシ)、アリールオキシ基(例えば、4-メチルフェノキシ、4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-エトキシカルボキシフェノキシ、3-アセチルアミノフェノキシ、2-カルボキシフェノキシ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)、アシルアミノ基(例えば、ジクロロアセチルアミノ、ヘアフルオロブチリルアミノ)、アルキルもしくはアリールスルホニアミド基(例えば、メタンスルホニアミノ、トリフルオロメタンスルホニアミノ、p-トルエンスルホニルアミノ)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、エトキシカルボニルオキシ、ベンジルオキシカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基(例えば、ドデシルチオ、1-カルボキシドデシルチオ、フェニルチオ、2-ブロキシ-5-セオクチルフェニルチオ、テトラゾリルチオ)、カルバモイルアミノ基(例えば、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、カルバモイルアミノ基(例えば、N,N-ジエチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-エチル-N-フェニルカルバモイル)、ヘテロ環カルボニルオキシ基(例えば、モルホリノカルボニルオキシ、ビペリジノカルボニルオキシ)、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、1,2-ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジル)、イミド基(例えば、スクシンイミド、ヒダントイニル)、アリールアゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ)などである。Xはこれ

31

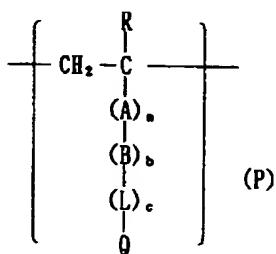
ら以外に炭素原子を介して結合した離脱基としてアルデヒド類又はケトン類で4当量カプラーを縮合して得られるビス型カプラーの形を取る場合もある。又、Xは現像抑制剤、現像促進剤など写真的有用基を含んでいてよい。

【0060】好ましいXは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基、カップリング活性位に窒素原子で結合する5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基である。より好ましいXは、ハロゲン原子、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基であり、特に好ましいのはカルバモイルオキシ基、ヘテロ環カルボニルオキシ基である。

【0061】一般式(II)で表されるシアンカプラーは、R^a、R^b、R^c又はXの基が二価の基になり、二量体以上の多量体や高分子鎖と結合して单重合体若しくは共重合体を形成してもよい。高分子鎖と結合して单重合体若しくは共重合体とは一般式(II)で表されるシアンカプラー残基を有する付加重合体エチレン型不饱和化合物の单独もしくは共重合体が典型例である。この場合、一般式(II)で表されるシアンカプラー残基を有するシアン発色繰り返し単位は重合体中に1種類以上含有されていてもよく、共重合成分として非発色性のエチレン型モノマーの1種または2種以上を含む共重合体であってもよい。一般式(II)で表されるシアンカプラー残基を有するシアン発色繰り返し単位は好ましくは下記一般式(P)で表される。

【0062】

【化14】



【0063】式中Rは水素原子、炭素数1~4個のアルキル基または塩素原子を示し、Aは-CONH-、-COO-または置換もしくは無置換のフェニレン基を示し、Bは置換もしくは無置換のアルキレン基、フェニレン基またはアラルキレン基を示し、Lは-CONH-、-NHCONH-、-NHCOO-、-NHCOC-、-OCOCONH-、-NH-、-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO2-、-NHSO2-または-SO2NH-を表す。a、b、cは0または1を示す。Qは一般式(I)で表される化合物の

32

R^a、R^b、R^c又はXより水素原子が離脱したシアンカプラー残基を示す。重合体としては一般式(I)のカプラーユニットで表されるシアン発色モノマーと芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様モノマーの共重合体が好ましい。

【0064】芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン型単量体としては、アクリル酸、α-クロロアクリル酸、α-アルキルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)これらのアクリル酸類から誘導されるアミドもしくはエステル(例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、n-ブチルアクリルアミド、t-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレートおよびβ-ヒドロキシメタクリレート)、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、例えばビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸エステル、N-ビニル-2-ビロリドン、N-ビニリビリジンおよび2-および4-ビニルビリジン等がある。

【0065】特にアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル類が好ましい。ここで使用する非発色性エチレン型モノマーは2種以上を一緒に使用することもできる。例えばメチルアクリレートとブチルアクリレート、ブチルアクリレートとスチレン、ブチルメタクリレートとメタクリル酸、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミドなどが使用できる。

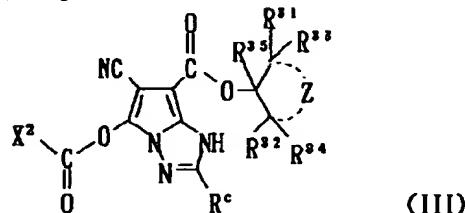
【0066】ポリマーカプラー分野で周知の如く前記一般式(II)に相当するビニル系単量体と共重合させるためのエチレン系不饱和单量体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質、例えば溶解度、写真コロイド組成物の結合剤、例えばゼラチンとの相溶性、その可撓性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

【0067】本発明のシアンカプラーをハロゲン化銀感光材料中、好ましくは赤感光性ハロゲン化銀乳剤層に含有させるには、いわゆる内型カプラーにすることが好ましく、そのためには、R^a、R^b、R^c、Xの少なくとも1つの基が所謂バラスト基(好ましくは、総炭素数10以上)であることが好ましく、総炭素数10~50であることがより好ましい。特にR³においてバラスト基

を有することが好ましい。一般式(II)で表されるシアノカプラーは、更に好ましくは下記一般式(III)で表される構造の化合物である。

【0068】

【化15】



【0069】式中、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ水素原子または置換基を表す。置換基としては、置換もしくは無置換の脂肪族基、または置換若しくは無置換のアリール基が好ましく、更に好ましいものとしては以下に述べるものである。R³¹、R³²は、好ましくは脂肪族基を表わし、例えば炭素数1～36の、直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルケニル基で、詳しくは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、t-アミル、t-オクチル、トリデシル、シクロペンチル、シクロヘキシルを表わす。脂肪族基は、より好ましくは、炭素数1～12である。R³³、R³⁴、R³⁵は、水素原子又は、脂肪族基を表わす。脂肪族基としては、先にR³¹、R³²で挙げた基が挙げられる。R³³、R³⁴、R³⁵は特に好ましくは水素原子である。

【0070】Zは、5～8員環を形成するのに必要な、非金属原子群を表わし、この環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子又は炭素原子が挙げられ、更に好ましくは、炭素原子である。Zで形成される環としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ビペラジン環、オキサン環、チアン環等が挙げられ、これらの環は、後述するR^cで表わされるような置換基で置換されていてよい。Zで形成される環として好ましくは置換されてもよいシクロヘキサン環であり、特に好ましくは、4位が炭素数1～24のアルキル基（後述のR^cで表わされるような置換基で置換されていてもよい）で置換されたシクロヘキサン環である。

【0071】式(III)のR^cは、式(I)のR^cと同義であり、特に好ましくはアルキル基またはアリール基であり、より好ましくは、置換したアリール基である。炭素数の観点からは、アルキル基の場合は、好ましくは、1～36個であり、アリール基の場合は、好ましくは、6～36個である。アリール基の中でも、カプラー母核との結合位のオルト位にアルコキシ基が置換しているも

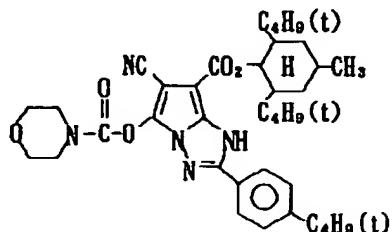
のは、カプラー由来の色素の光堅牢性が低いので好ましくない。その点で、アリール基の置換基は、置換又は、無置換のアルキル基が好ましく、中でも、無置換のアルキル基が最も好ましい。特に、炭素数1～30個の無置換アルキル基が好ましい。

【0072】X²は、水素原子、または、置換基を表す。置換基は、酸化カップリング反応時にX²-C(=O)-O-基の離脱を促進する基が好ましい。X²は、その中でも、ヘテロ環、置換又は無置換のアミノ基、もしくは、アリール基が好ましい。ヘテロ環としては、窒素原子、酸素原子、またはイオウ原子を有する5～8員環で炭素数1～36のものが好ましくは、窒素原子で結合した5員または6員環で、そのうち6員環が特に好ましい。これらの環はベンゼン環またはヘテロ環と縮合環を形成していてもよい。具体例として、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ラクタム化合物、ビペリジン、ピロリジン、ピロール、モルホリン、ピラゾリジン、チアゾリジン、ピラゾリンなどが挙げられ、好ましくは、モルホリン、ビペリジンが挙げられ、特にモルホリンが好ましい。置換アミノ基の置換基としては、脂肪族基、アリール基若しくはヘテロ環基が挙げられる。脂肪族基としては、先に挙げたR^cの置換基が挙げられ、更にこれらは、シアノ基、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルコキシカルボニル基（例えばエトキシカルボニル）、塩素原子、水酸基、カルボキシル基などで置換されていてもよい。置換アミノ基としては、1置換よりも2置換の方が好ましい。置換基としてはアルキル基が好ましい。アリール基としては、炭素数6～36のものが好ましく、更に単環がより好ましい。具体例としては、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2-メチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2,6-ジクロロフェニル、2-クロロフェニル、2,4-ジクロロフェニル等が挙げられる。本発明に用いられる一般式(III)で表されるシアノカプラーは、分子中に油溶化基をもち、高沸点有機溶媒に溶けやすく、またこのカプラー自身及びこのカプラーと発色用還元剤（現像剤）とが酸化カップリングして形成された色素が親水性コロイド層中で非拡散性であることが好ましい。一般式(III)で表わされるカプラーは、R^cが一般式(III)で表わされるカプラー残基を含有していて二量体以上の多量体を形成していたり、R^cが高分子鎖を含有していて単重合体若しくは共重合体を形成していてもよい。高分子鎖を含有している単重合体若しくは共重合体とは一般式(II)で表わされるカプラー残基を有する付加重合体エチレン型不飽和化合物の単独もしくは共重合体が典型例である。この場合、一般式(III)で表わされるカプラー残基を有するシアノ発色繰り返し単位は重合体中に1種類以上含有されていてもよく、共重合成分としてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル

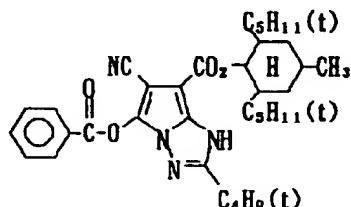
35

類の如き芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップ
 リングしない非発色性のエチレン型モノマーの1種また
 は2種以上を含む共重合体であってもよい。以下に本発
 明定義のシアンカプラーの具体例を示すが、これらに限*

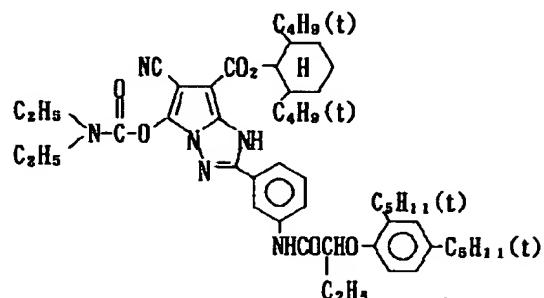
Cp-1



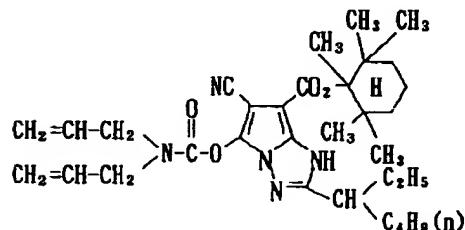
Cp-2



Cp-3



Cp-4



36

*定されるものではない。

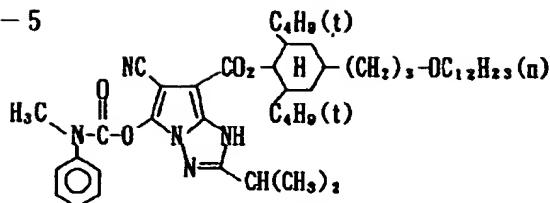
【0073】

【化16】

明定義のシアンカプラーの具体例を示すが、これらに限*

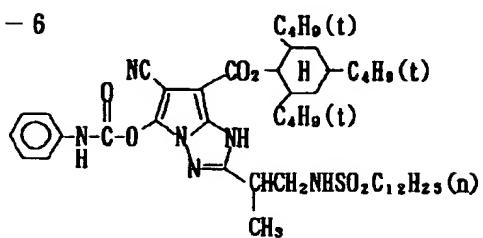
【0074】

※※【化17】

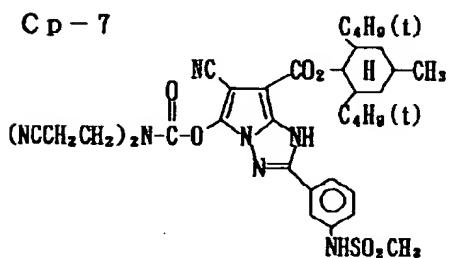
37
Cp-5

38

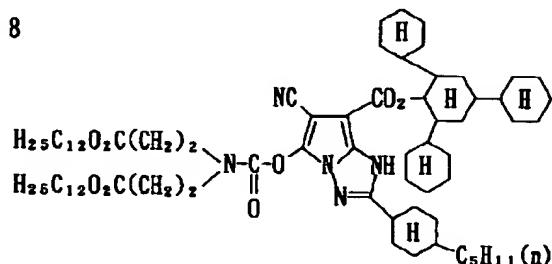
Cp-6



Cp-7

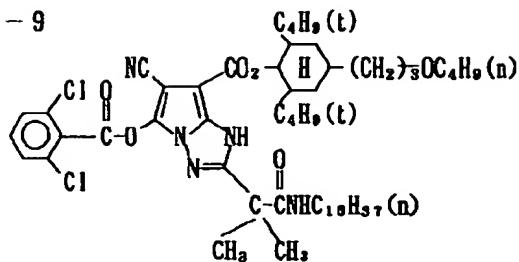


Cp-8



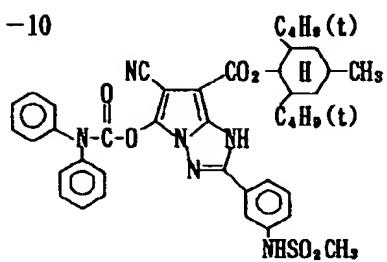
【0075】

* * 【化18】

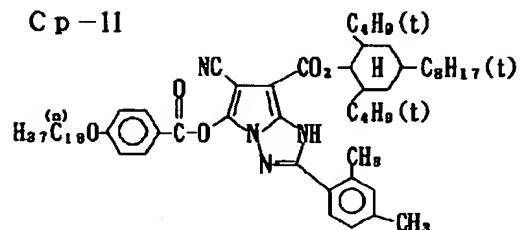
39
Cp-9

40

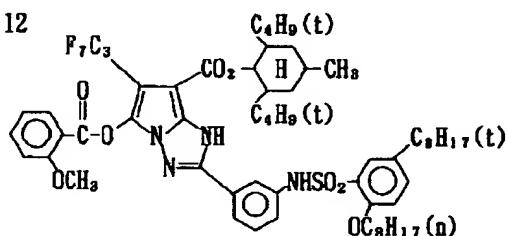
Cp-10



Cp-11



Cp-12



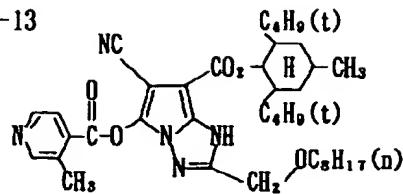
【0076】

* * 【化19】

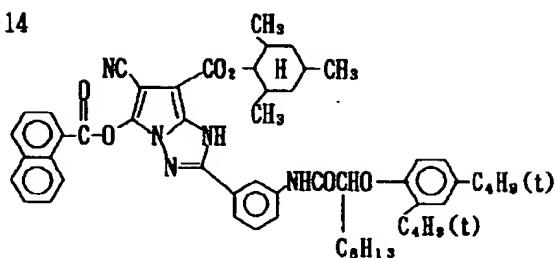
41

42

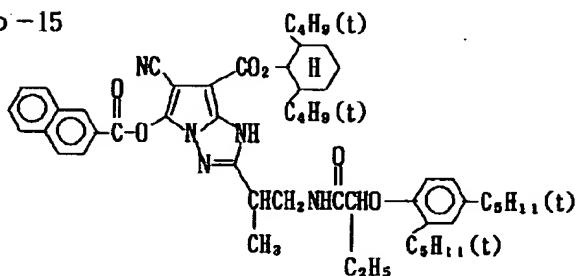
Cp-13



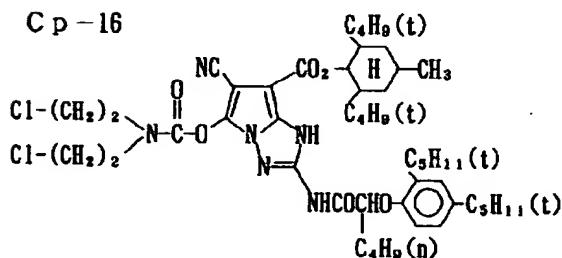
Cp-14



Cp-15



Cp-16



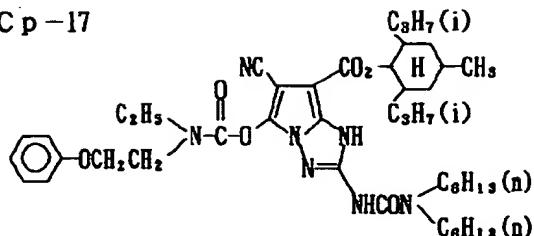
【0077】

* * 【化20】

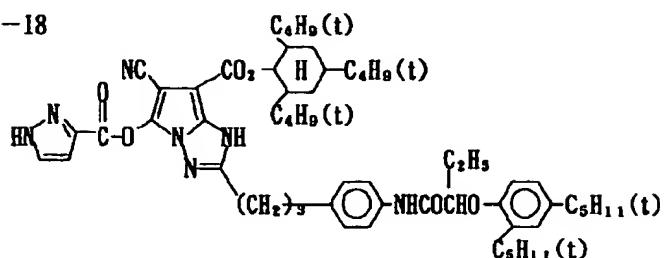
43

44

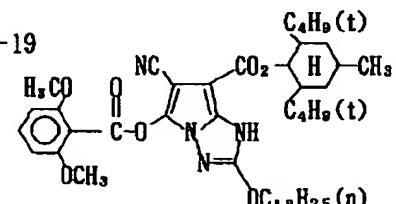
Cp-17



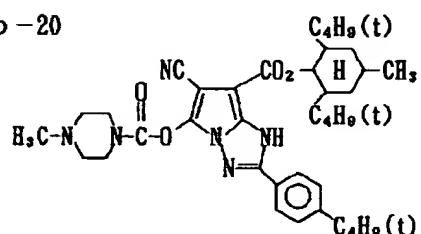
Cp-18



6-10



CP-20



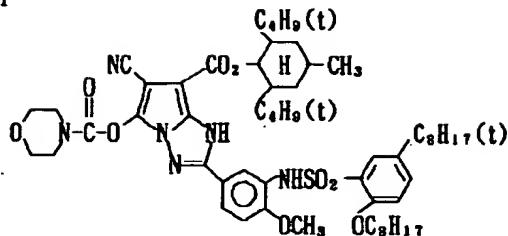
[0078]

* * * 【化21】

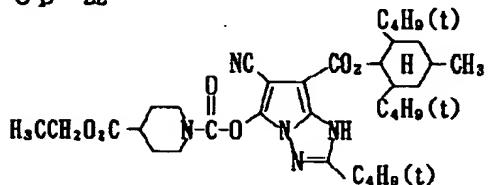
45

46

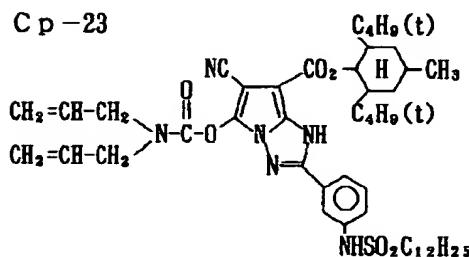
Cp-21



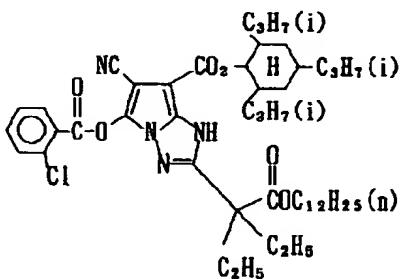
C D - 22



C p -23



Cp-24

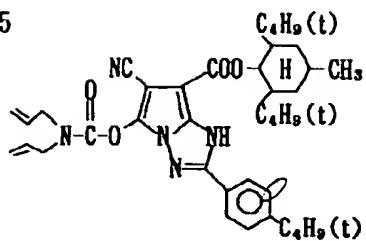


[0079]

* * 【化22】

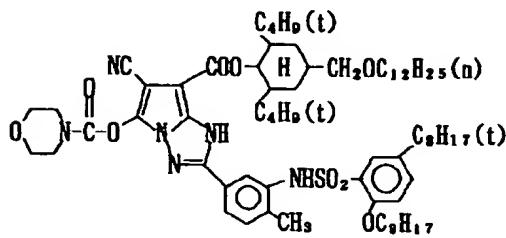
47

Cp-25

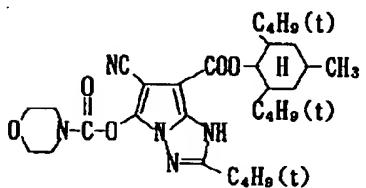


48

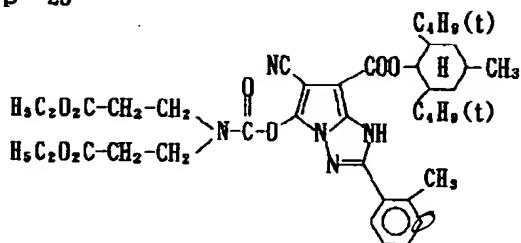
Cp-26



Cp-27



Cp-28

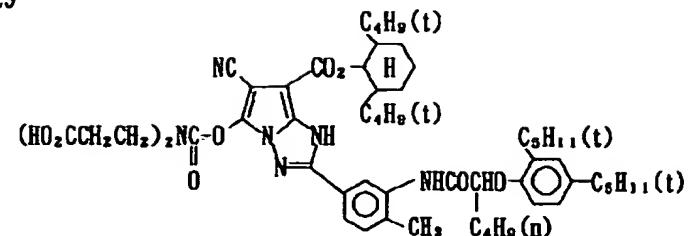


【0080】

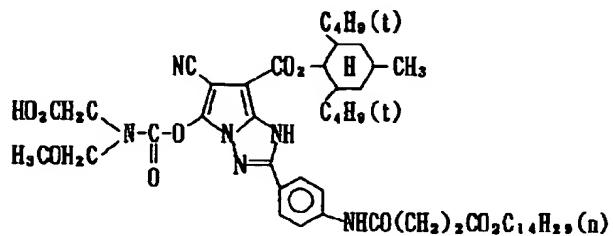
* * 【化23】

49

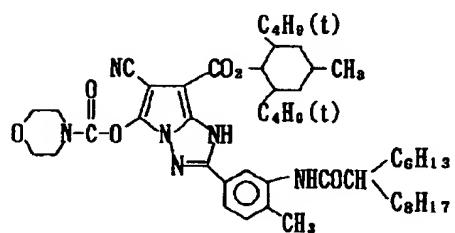
C P-29



CP-30



C p -31

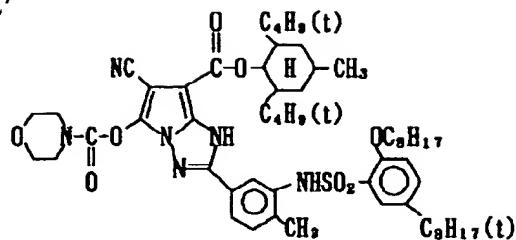


【0081】

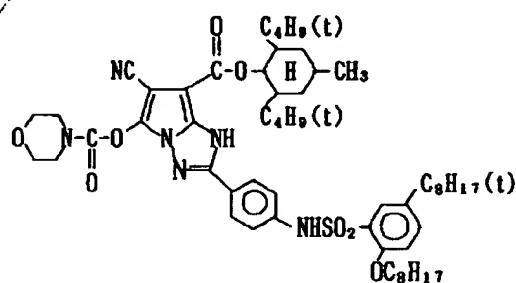
* * * 【化24】

51
Cp-32

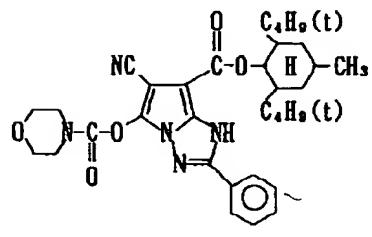
52



Cp-33



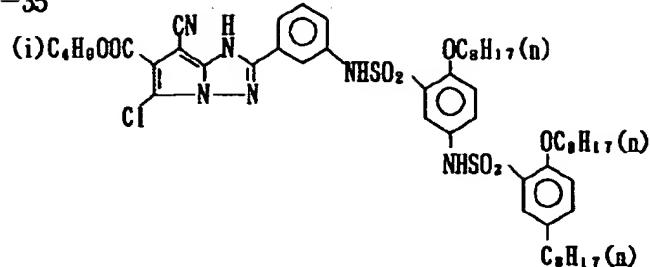
C p -34



[0082]

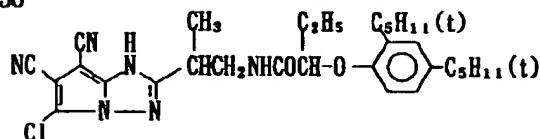
* * 【化25】

53
C p -35

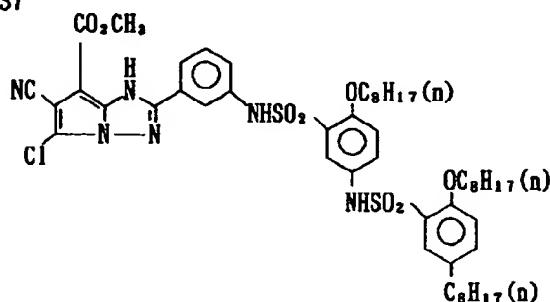


54

CD-36

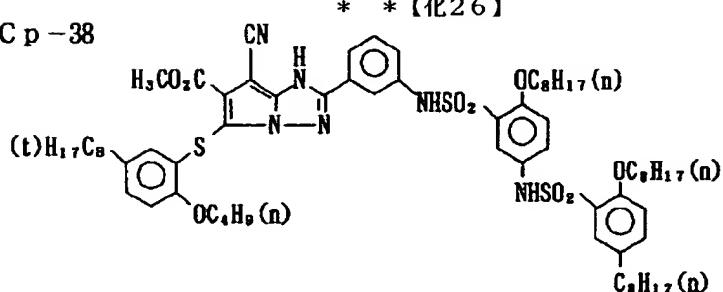


C p -37



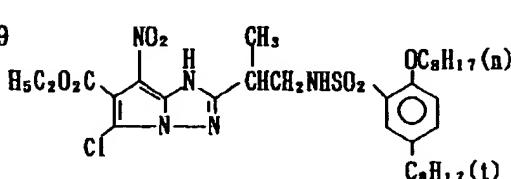
【0083】

Cp-38

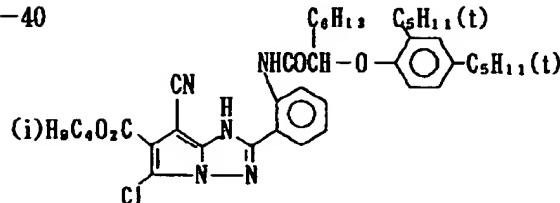


* * 【化26】

C P - 39



CP-40



(29)

特開平11-246785

55

56

[0084]

C D -41

* * 【化27】

(n) $\text{H}_2\text{C}_{14}\text{O}$

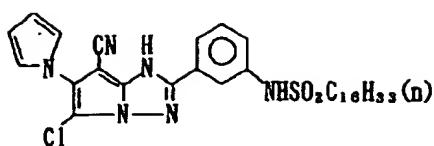
Cp-42

CP-43

43

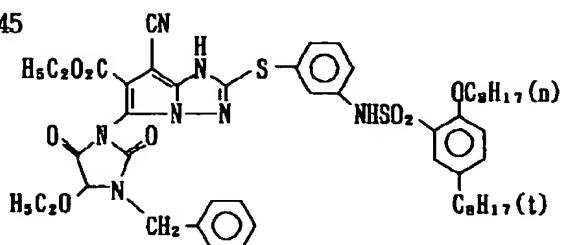
[0085]

※ ※ 【化28】

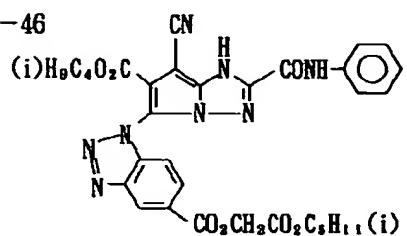
57
Cp-44

58

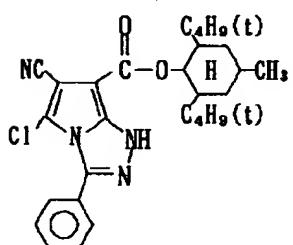
Cp-45



Cp-46



Cp-47



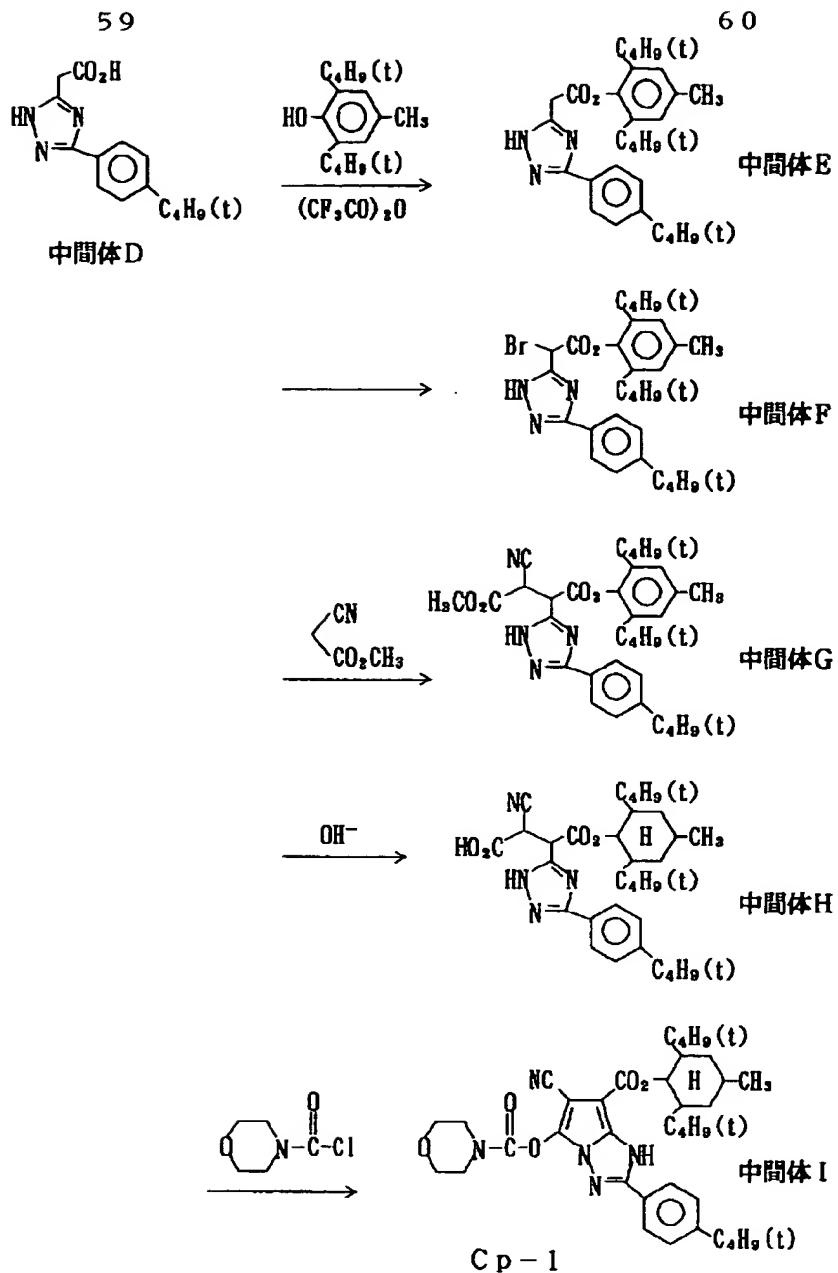
【0086】以下に一般式(II)で表される化合物の具体的合成例を示す。

合成例2. 例示化合物(Cp-1)の合成

*下記ルートにより例示化合物Cp-1を合成した。

【0087】

* 【化29】



【0088】中間体Eの合成

2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルシクロヘキサノール、1.7 g (7.5 mmol) のアセトニトリル 200 mL 溶液に、0°C にて無水トリフルオロ酢酸、10.6 mL (7.5 mmol) を滴下し引き続き、中間体 D、1.5. 6 g (60.4 mmol) をゆっくり添加した。反応液を室温にて2時間攪拌した後、水 300 mL、酢酸エチル 300 mL を加え、抽出した。有機層を重曹水、水、食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、アセトニトリルで再結晶する事により、中間体 E を 19.6 g 得た。

中間体 F の合成

19.6 g の中間体 E の酢酸エチル 200 mL 溶液に、*50 酸化ナトリウム 4 g、メタノール 20 mL を添加し、反

* ピリジン 5 mL を加え、プロミンを水冷下、滴下した。

1 時間攪拌した後、水 300 mL、酢酸エチル 300 mL を加え、抽出した。抽出後、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、残査にアセトニトリルを加え、再結晶した。中間体 F を 18.0 g 得た。

中間体 G の合成

シアノ酢酸メチル 2.2 g のジメチルアセトアミド 20 mL 溶液に、0°C にて水素化ナトリウム 0.8 g をゆっくり加え、室温にて30分攪拌した。(溶液 S)

ジメチルアセトアミド 50 mL に溶解した 10.0 g の中間体 F を、氷冷下、(溶液 S) にゆっくり滴下した。

1 時間攪拌した後、反応液に、水 20 mL に溶解した水

応温度を50℃に保ち、1時間攪拌した。反応後、酢酸エチルを200ml加え、塩酸水にて、中和した。水洗浄した後、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去し、粗化合物中間体Gを得た。

Cp-1の合成

得られた粗化合物中間体G 8.0 gをジメチルアセトアミド40ml、ピリジン6mlに溶解し、0℃にて、モルホリノカルバモイルクロリドを4.3 g添加した。室温にて2時間攪拌した後、希塩酸水200mlに注加し、酢酸エチル200mlで抽出した。有機相を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下、溶媒を留去し、残査にヘキサンを加え、晶析する事により、Cp-1を6.0 g得た。融点は、256℃～257℃。

【0089】合成例3. 例示化合物Cp-25の合成

Cp-1の合成において、モルホリノカルバモイルクロリドの代わりにジアリルカルバモイルクロリドを4.5 g添加し、室温にて、2時間攪拌した。反応後、希塩酸水200mlに注加し、酢酸エチル200mlで抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下、溶媒を留去し、残査にヘキサンを加え、晶析する事により目的の例示化合物を5.5 g得た。融点は、219℃～220℃。他の化合物も同様に合成できる。

【0090】本発明の一般式(I)で表される化合物とカプラー等の写真有用試薬とからなる分散物の親水性媒体に対する使用量は、重量比で分散媒体1に対して2～0.1、好ましくは、1.0～0.2の範囲とする。ここで親水性媒体としては、例えばゼラチンが代表的であり、ポリビニルアルコール等の親水性ポリマーが挙げられる。本発明による分散物は、本発明の化合物及び写真有用試薬の他、目的に応じて種々の化合物を含有することができる。本発明の一般式(I)で表される化合物は、従来公知の高沸点有機溶媒と併用しうる。本発明におけるカプラーの使用量は通常のカラー感光材料と特に異ならない。シアンカプラーの使用量を述べると、支持体上に、一般に0.01～1g/m²、好ましくは0.05～0.4g/m²、更に好ましくは0.1～0.3g/m²の量で塗布される。

【0091】本発明の一般式(I)で表される化合物は青感性層、緑感性層、赤感性層のいずれに添加してもよいが、好ましくは赤感性層である。赤感性層に用いるシアンカプラーとしては、フェノール系カプラー、ナフトール系カプラー、ビロロトリアゾール系カプラー、ビラゾロビリミジン系カプラー、ジフェニルイミダゾール系カプラー等が知られている。これらのシアンカプラーの中で本発明の好ましい実施態様は、前記のビロロトリアゾール系カプラーを用いたものである。

【0092】本発明の化合物と併用しうる高沸点溶媒の例は、米国特許第2,322,027号等に記載されている。常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶媒の具体例としては、フタル酸エステル類(例えば、ジブチ

ルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)フタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレート)、リン酸又はホスホン酸のエステル類(例えば、トリフェニルホスフェート、トリクロジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート)、安息香酸エステル類(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類(例えば、N,N-ジエチルデカノンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルビロリドン)、スルホンアミド類(例えば、N-ブチルベンゼンスルホンアミド)、アルコール類又はフェノール類(イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノール)、脂肪族カルボン酸エステル類(例えば、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリプチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート)、アニリン誘導体(N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン等)、炭化水素類(例えば、パラフィン、ドデシルベンゼン、ジソプロピルナフタレン)、塩素化パラフィン類等が挙げられる。また、補助溶媒としては、沸点が30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤等が使用でき、典型例としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【0093】本発明において使用できる写真有用試薬としては、色素形成耐拡散性カプラー(イエローカプラー、シアンカプラー、マゼンタカプラー)の他に、褪色、色カブリまたは混色の防止に用いる酸化防止剤(例えば、アルキルハイドロキノン類、アルキルフェノール類、クロマン類、クマロン類)、硬膜剤、油溶性フィルター染料、油溶性紫外線吸収剤、油溶性蛍光増白剤、DIR化合物(例えば、DIRハイドロキノン類、無呈色DIRカプラー類)、現像薬、色素現像薬、DDRレドックス化合物、DDRカプラー等が挙げられる。

【0094】イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同4,022,620号、同4,326,024号、同4,401,752号、同4,248,961号、特公昭58-10739号、英國特許第1,425,020号、同1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同4,314,

023号、同4, 511, 649号、欧州特許第249473A号、同446863A号、同447969号、特開昭63-23145号、同63-123047号、特開平1-250944号、同1-213648号、同2-139544号、同3-179042号、同3-203545号に記載のものが挙げられる。

【0095】マゼンタカブラーとしては、5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が挙げられ、米国特許第4, 310, 619号、同4, 351, 897号、欧州特許第73636号、米国特許第3, 061, 432号、同3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャー誌、No. 24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャー誌、No. 24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4, 500, 630号、同4, 540, 654号、同4, 556, 630号、国際公開WO88/04795号等に記載されている。

【0096】シアンカブラーとしては、ピロロトリアゾール系カブラーの他にフェノール系及びナフトール系カブラーが挙げられ、米国特許第4, 052, 212号、同4, 146, 396号、同4, 228, 233号、同4, 296, 200号、同2, 369, 929号、同2, 801, 171号、同2, 772, 162号、同2, 895, 826号、同3, 772, 002号、同3, 758, 308号、同4, 334, 011号、同4, 327, 173号、西独特許公開第3329729号、欧州特許第121365A号、同249453A号、米国特許第3, 446, 622号、同4, 333, 999号、同4, 775, 616号、同4, 451, 559号、同4, 427, 767号、同4, 690, 889号、同4, 254, 212号、同4, 296, 199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。更に特開昭64-553号、同64-554号、同64-555号、同64-556号、同4-333843号、同5-150426号に記載のアゾール系カブラーや、米国特許第4, 818, 672号、特開平2-33144号に記載のイミダゾール系カブラー又は特開昭64-32260号に記載のイミダゾール系カブラーあるいは特開昭64-32260号に記載の環状活性メチレン型シアンカブラーも使用することができる。

【0097】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカブラーは、リサーチ・ディスクロージャー誌、No. 17643のVII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、米国特許第4, 248, 962号、同4, 782, 012号に記載されたものが好ましい。現像時に画

像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカブラーとしては、英國特許第2, 097, 140号、同2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

【0098】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4, 130, 427号等に記載の競争カブラー、米国特許第4, 283, 472号、同4, 338, 393号、同4, 310, 618号等に記載の多当量カブラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カブラー、DIRカブラー放出カブラー、DIRカブラー放出レドックス化合物又はDIRレドックス放出レドックス化合物、歐州特許第173302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラー、リサーチ・ディスクロージャー誌、No. 11449、同No. 24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カブラー、米国特許第4, 553, 477号等に記載のリガンド放出カブラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカブラー、米国特許第4, 774, 181号に記載の蛍光色素を放出するカブラー等が挙げられる。

【0099】本発明でのこれらのカラーカブラーの標準的な使用量は、感光性ハロゲン化銀1モル当たり0.01~1モルの範囲であり、好ましくはイエローカブラーでは、0.01~0.5モル、マゼンタカブラーでは、0.003~0.3モル、シアンカブラーでは、0.002~0.3モルである。本発明の化合物は、公知の褪色防止剤と併用してもよく、その場合、褪色防止効果は更に大きくなる。また、一般式(1)で表される化合物同士を2種以上併用しても構わない。併用し得るシアン、マゼンタ及び/又はイエロー画像用の有機褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシマラン類、スピロクロマン類、p-アルコキシフェノール類、ビスフェノール類を中心としたヒンダードフェノール類、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類、ヒンダードアミン類及びこれら各化合物のフェノール性水酸基をシリル化、アルキル化したエーテルもしくはエステル誘導体が代表例として挙げられる。また、(ビスサリチルアルドキシマト)ニッケル錯体及び(ビス-N, N-ジアルキルジチオカルバムト)ニッケル錯体に代表される金属錯体等も使用できる。

【0100】そのような有機褪色防止剤の具体例としては、米国特許第2, 360, 290号、同2, 418, 613号、同2, 700, 453号、同2, 701, 197号、同2, 728, 659号、同2, 732, 300号、同2, 735, 765号、同3, 982, 944号、同4, 430, 425号、英國特許第1363921号、米国特許第2, 710, 801号、同2, 816, 028号等に記載のハイドロキノン類、米国特許第

3, 432, 300号、同3, 573, 050号、同3, 574, 627号、同3, 698, 909号、同3, 764, 337号、特開昭52-152225号等に記載の6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシクロマン類、スピロクロマン類；米国特許第4, 360, 589号に記載のスピロインダン類；米国特許第2, 735, 765号、英国特許第2066975号、特開昭59-10539号、特公昭57-19765号等に記載のp-アルコキシフェノール類；米国特許第3, 700, 455号、同4, 228, 235号、特開昭52-72224号、特公昭52-6623号等に記載のヒンダードフェノール類；米国特許第3, 457, 079号に記載の没食子酸誘導体；米国特許第4, 332, 886号に記載のメチレンジオキシベンゼン類；特公昭56-21144号記載のアミノフェノール類；米国特許第3, 336, 135号、同4, 268, 593号、英国特許第1326889号、同1354313号、同1410846号、特公昭51-1420号、特開昭58-114036号、同59-53846号、同59-78344号等に記載のヒンダードアミン類；米国特許第4, 050, 938号、同4, 241, 155号、英国特許第2027731(A)号等に記載の金属錯体等が挙げられる。これらの化合物は、それぞれ対応するカラーカブラーに対し、通常5～100重量%をカブラーと共に乳化して感光層に添加することにより、目的を達成することができる。

【0101】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子誘導体、アスコルビン酸誘導体等を含有してもよい。また、シアン色素像の熱及び特に光による劣化を防止するためには、シアン発色層及びそれに隣接する両側の層に紫外線吸収剤を導入することがより効果的である。紫外線吸収剤としては、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば、米国特許第3, 533, 794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば、米国特許第3, 314, 794号や同3, 352, 681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（例えば、特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイ皮酸エステル化合物（例えば、米国特許第3, 705, 805号、同3, 707, 395号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば、米国特許第4, 045, 229号に記載のもの）、ベンズオキサゾール化合物（例えば、米国特許第3, 406, 070号や同4, 271, 307号に記載のもの）、あるいはトリアジン化合物（例えば、特開昭46-3335号に記載のもの）を用いることができる。紫外線吸収性のカブラー（例えば、 α -ナフトル系のシアン色素形成カブラー）や、紫外線吸収性のポリマー等を用いてよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてよい。中でも前記のアリール基で置換さ

れたベンゾトリアゾール化合物が好ましい。

【0102】本発明の感光材料は、その支持体上の少なくとも1層に本発明の一般式（1）で表される化合物の少なくとも1種を含有するものである。一般に、感光材料は、支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ、この順で塗設して構成することができるが、これと異なる順序であってもよい。また、赤外感光性ハロゲン化銀乳剤層を前記の感光性乳剤層の少なくとも1つの代わりに用いることができる。これらの感光性乳剤層には、それぞれの波長域に感度を有するハロゲン化銀乳剤と、感光する光と補色の関係にある色素を形成するカラーカブラーを含有させることで減色法の色再現を行うことができる。即ち、青感性ハロゲン化銀乳剤層には耐拡散性イエロー色素を形成する耐拡散性イエローカブラーを、緑感性ハロゲン化銀乳剤層には耐拡散性マゼンタ色素を形成する耐拡散性マゼンタカブラーを、赤感性ハロゲン化銀乳剤層には耐拡散性マゼンタ色素を形成する耐拡散性シアンカブラーを含有する。ただし、感光性乳剤層とカラーカブラーの発色色相は、上記のような対応を持たない構成としてもよい。

【0103】本発明の化合物は、例えばカラーペーパー、カラー反転ペーパー、直接ポジカラー感光材料、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム等に適用できる。中でも、反射支持体を有するカラー感光材料（例えばカラーペーパー、カラー反転ペーパー）やポジ画像を有するカラー感光材料（例えば、直接ポジカラー感光材料、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム）への適用が好ましく、特に、反射支持体を有するカラー感光材料への適用が好ましい。

【0104】本発明に用いられるハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀等を用いることができるが、主に撮影用の観点から高感度を目的とするカラーネガフィルム、カラー反転フィルムやカラー反転ペーパー等場合には、沃化銀を1～20モル%含有する、ヨウ塩臭化銀、ヨウ臭化銀又はヨウ塩化銀乳剤、予めかぶらされていない内部潜像型の直接ポジカラー感光材料の場合には、臭化銀含有率が50～100モル%の塩臭化銀又は純臭化銀乳剤、特に迅速処理の目的とするカラーペーパー等にはヨウ化銀を実質的に含まない塩化銀含有率が90～100モル%、更には、95～100モル%、特に98～100モル%の塩臭化銀又は純塩化銀乳剤の使用が好ましい。

【0105】本発明に係わる感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧洲特許第0337490A2号の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（なかでもオキソノール系染料）を該感光材料の680nmにおける光学反射濃度が0.70以上になるように添加したり、支持体の耐

水性樹脂層中に2~4種のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを12重量%以上（より好ましくは14重量%以上）含有させるのが好ましい。

【0106】また、本発明に係わる感光材料には、カプラーと共に欧州特許第0277589A2号に記載のような色像保存性改良化合物を使用するのが好ましい。特に前記のピラゾロアゾールカプラーやピロロアゾールカプラーとの併用が好ましい。即ち、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物（F）及び/又は発色現像処理後に残存する芳香族アミン系発色現像主薬の酸化体と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物（G）を同時に又は単独に用いることが、例えば処理後の保存における膜中残存発色現像主薬ないしその酸化体とカプラーの反応による発色色素生成によるステイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。

【0107】また、本発明に係わる感光材料には、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号に記載のような防黴剤を添加するのが好ましい。また、本発明に係わる感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色含量を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮銳性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが鑑賞できるように、支持体の透過濃度を0.35~0.8の範囲に設定するの*30

表1

*が好ましい。

【0108】本発明に従った感光材料は、像露光され、発色現像された後、漂白能を有する処理液（漂白液及び漂白定着液）で処理される。これらについては、リサー・ディスクロージャー、No. 17643の第28~29頁及び同No. 18716の第615頁左欄~右欄を参照することができる。例えば、発色現像処理工程、漂白工程、定着工程、水洗処理工程が行われる。漂白液を用いた漂白工程と定着液を用いた定着工程の代わりに、漂白定着液を用いた漂白定着処理工程を行うこともできるし、漂白処理工程、定着処理工程、漂白定着工程を任意の順に組み合わせてもよい。水洗処理工程の代わりに安定化工程を行ってもよいし、水洗処理工程の後に安定化工程を行ってもよい。また、これらの処理工程に組み合わせて、前硬膜処理工程、その中和工程、停止定着処理工程、後硬膜処理工程、調整工程、捕力工程等を行ってもよい。カラー反転画像を得るには、像露光後、第一現像し、反転処理してから、発色現像工程以降が行われる。尚、この場合には、発色現像工程の漂白工程の間には、調整工程が一般には行われる。上述の工程間には、任意に中間水洗工程を設けてもよい。

【0109】本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤等）及び写真構成層（層配置等）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、下記の特許公報や欧州特許第0519190A2号に記載のものが好ましく、特に欧州特許第0355660A2号に記載されているものが好ましく用いられる。

【0110】

【表1】

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	BP0.355,660A2号
ハロゲン化銀乳剤	10頁右上欄6行目~12頁左下欄5行目と12頁右下欄下から4行目~13頁左上欄17行目	28頁右上欄16行目~29頁右下欄11行目と30頁2行目~5行目	45頁53行目~47頁3行目、47頁20行目~22行目
ハロゲン化銀溶剤	12頁左下欄6行目~14行目と13頁左上欄下から3行目~18頁左下欄の末行目	—	—
化学増感剤	12頁左下欄下から3行目~右下欄下から5行目と18頁右下欄1行目~22頁右上欄下から9行目	29頁右下欄12行目~末行目	47頁4行目~9行目
分光増感剤 (分光増感法)	22頁右上欄下から8行目~38頁末行目	30頁左上欄1行目~13行目	47頁10行目~15行目
乳剤安定剤	39頁左上欄1行目~72頁右上欄末行目	30頁左上欄14行目~右上欄1行目	47頁10行目~15行目
現像促進剤	72頁左下欄1行目~91頁右上欄3行目	—	—

表2

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	EP0.355.660A2号
カラーカプラー (シアン、マゼンタ、イエローカプラー)	91頁右上欄4行目～ 121頁左上欄6行目	3頁右上欄14行目～ 18頁左上欄末行目と 30頁右上欄6行目～ 35頁右下欄11行目	4頁15行目～27行目、 5頁30行目～28頁末行目、 45頁29行目～31行目、 47頁23行目～63頁50行目
発色増強剤	121頁左上欄7行目～ 125頁右上欄1行目	—	—
紫外線吸収剤	125頁右上欄2行目～ 127頁左下欄末行目	37頁右下欄14行目～ 38頁左上欄11行目	65頁22行目～31行目
退色防止剤 (画像安定化剤)	127頁右下欄1行目～ 137頁左下欄8行目	36頁右上欄12行目～ 37頁左上欄19行目	4頁30行目～5頁23行目、 29頁1行目～45頁25行目、 45頁33行目～40行目、 65頁2行目～21行目
高沸点および／または 低沸点有機溶媒	137頁左下欄9行目～ 144頁右上欄末行目	35頁右下欄14行目～ 36頁左上欄下から 4行目	64頁1行目～51行目
写真用添加剤の分散法	144頁左下欄1行目～ 146頁右上欄7行目	27頁右下欄10行目～ 28頁左上欄末行目と 35頁右下欄12行目～ 36頁右上欄7行目	63頁51行目～64頁56行目

【0112】

表3

* 20 * 【表3】

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	EP0.355.660A2号
硬膜剤	146頁右上欄8行目～ 155頁左下欄4行目	—	—
現像主葉プレカーサー	155頁左下欄5行目～ 155頁右下欄2行目	—	—
現像抑制剤放出化合物	155頁右下欄3行目～9行目	—	—
支持体	155頁右下欄19行目～ 156頁左上欄14行目	38頁右上欄18行目～ 39頁左上欄3行目	66頁29行目～67頁13行目
感材層構成	156頁左上欄15行目～ 156頁右下欄14行目	28頁右上欄1行目～ 15行目	45頁41行目～52行目
染料	156頁右下欄15行目～ 184頁右下欄末行目	38頁左上欄12行目～ 右上欄7行目	66頁18行目～22行目
混色防止剤	185頁左上欄1行目～ 188頁右下欄3行目	38頁右上欄8行目～ 11行目	64頁57行目～65頁1行目
階調調節剤	188頁右下欄4行目～8行目	—	—

【0113】

※ ※ 【表4】

表4

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	BP0.355.660A2号
ステイン防止剤	188頁右下欄9行目～193頁右下欄10行目	37頁左上欄末行目～右下欄13行目	65頁32行目～66頁17行目
界面活性剤	201頁左下欄1行目～210頁右上欄末行目	18頁右上欄1行目～24頁右下欄末行目と27頁左下欄下から10行目～右下欄9行目	—
含沸点化合物 (帯電防止剤、塗布助剤、潤滑剤、接着防止剤などとして)	210頁左下欄1行目～222頁左下欄5行目	25頁左上欄1行目～27頁右下欄9行目	—
バインダー (親水性コロイド)	222頁左下欄6行目～225頁左上欄末行目	38頁右上欄8行目～18行目	66頁23行目～28行目
増粘剤	225頁右上欄1行目～227頁右上欄2行目	—	—
帯電防止剤	227頁右上欄3行目～230頁左上欄1行目	—	—

【0114】

表5

* * 【表5】

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	BP0.355.660A2号
ポリマーラテックス	230頁左上欄2行目～239頁末行目	—	—
マット剤	240頁左上欄1行目～240頁右上欄末行目	—	—
写真処理法 (処理工程や添加剤など)	3頁右上欄7行目～10頁右上欄5行目	39頁左上欄4行目～42頁左上欄末行目	67頁14行目～69頁28行目

注) 特開昭62-215272号の引用箇所には、この公報の末尾に掲載された昭和62年3月16日付の手続補正書により補正された内容も含む。

また、上記のカラーカプラーのうち、イエローカプラーとしては、特開昭63-231451号、同63-123047号、同63-241547号や特開平1-173499号、同1-213648号、同1-250944号に記載の、いわゆる短波型イエローカプラーを用いるのも好ましい。

【0115】

【実施例】実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体表面にコロナ放電処理を施した後、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、更に、種々の写真構成層を塗布して、以下に示す層構成の多層カラー印画紙(101)を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

【0116】第五層塗布液調製

一般式(II)のシアンカプラー(Cp-1)10gを、溶媒(Solv-8)30g及び酢酸エチル50mlに溶解※50g乳剤Cに対しては、それぞれ5.0×10⁻⁵モル、ま

40%し、この溶液を界面活性剤(Cpd-12)1.2gを含む1.2%ゼラチン水溶液400gに乳化分散させて平均粒子サイズが0.18μmの乳化物Cを調製した。一方、塩化銀乳剤C(立方体、平均粒子サイズ0.55μmの大サイズ乳剤Cと0.42μmの小サイズ乳剤Cとの1:4混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも塩化銀0.8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)を調製した。この乳剤には、下記に示す赤感性増感色素G、Hを銀1モル当たり大サイズ乳剤Cに対しては、それぞれ5.0×10⁻⁵モル、ま

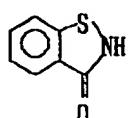
た、小サイズ乳剤Cに対しては、それぞれ 8.0×10^{-5} モル添加した。更に、添加剤Xをハロゲン化銀1モル当たり、 2.6×10^{-3} モル添加した。この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤を添加して最適に行われた。前記の乳化分散物Cとこの塩臭化銀乳剤Cとを混合溶解し、以下に示す組成となるように第五層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀量換算塗布量を示す。
【0117】第一層から第七層用の塗布液も第五層塗布液と同様の方法で調製した。これらの塗布液は調製後1*

* 5分で塗布した。各層のゼラチン硬膜剤としては1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また、各層に防腐剤AS-1、AS-2、AS-3及びAS-4をそれぞれ全量が 15.0 mg/m^2 、 6.0 mg/m^2 、 5.0 mg/m^2 及び 10.0 mg/m^2 となるように添加した。

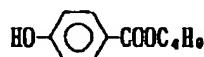
【0118】

【化30】

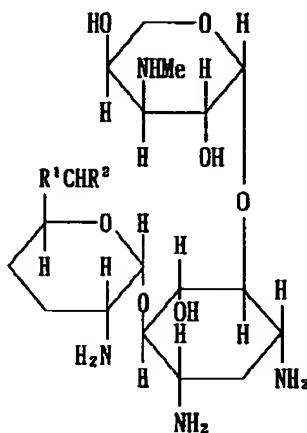
(AS-1)防腐剤



(AS-2)防腐剤



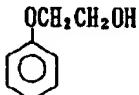
(AS-3)防腐剤



	R ¹	R ²
a	-Me	-NHMe
b	-Me	-NH ₂
c	-H	-NH ₂
d	-H	-NHMe

a, b, c, d の1:1:1:1 の混合物 (重量比)

(AS-4)防腐剤



【0119】各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には下記の

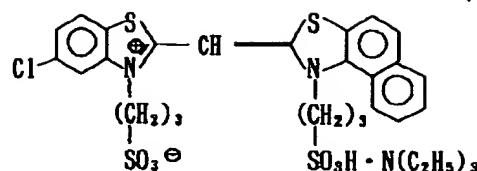
分光増感色素をそれぞれ用いた。

青感性乳剤層

※【0120】

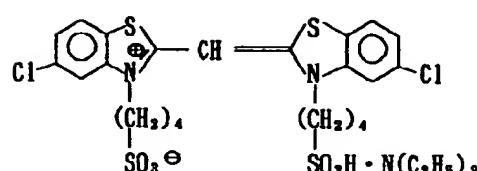
40 【化31】

※

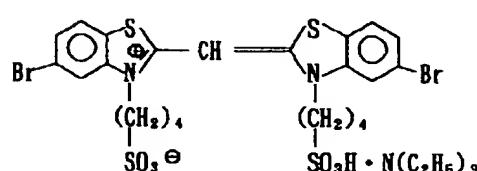
75
増感色素A

76

増感色素B



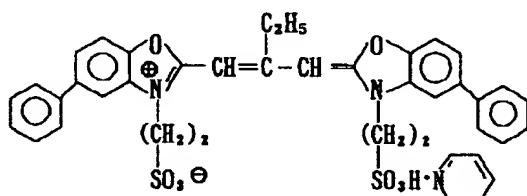
増感色素C



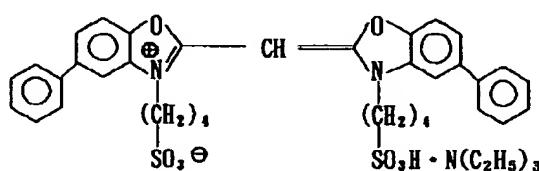
【0121】(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳
剤に対しては、それぞれ 1.4×10^{-4} モル、また小サ
イズ乳剤に対しては、それぞれ 1.7×10^{-4} モル添加
した。) *緑感性乳剤層

【0122】
【化32】

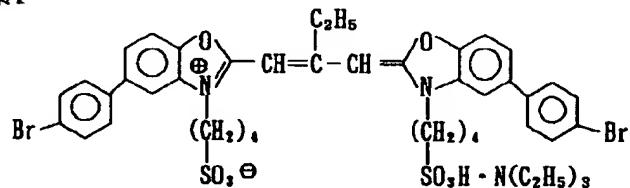
増感色素D



増感色素E



増感色素F



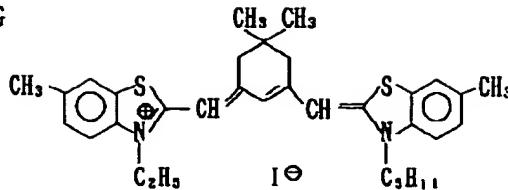
【0123】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル當
たり、大サイズ乳剤に対しては、 3.0×10^{-4} モル、ま
た小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、
増感色素Eをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤
に対しては 4.0×10^{-5} モル、また小サイズ乳剤に対
しては 7.0×10^{-5} モル、また、増感色素Fをハロゲ
ン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては、 2.0

$\times 10^{-4}$ モル、また小サイズ乳剤に対しては 2.8×1
 0^{-4} モル添加した。) 赤感性乳剤層

【0124】
【化33】

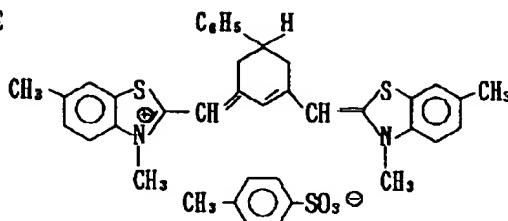
77

増感色素G



78

増感色素E



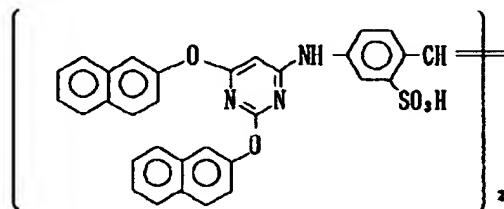
【0125】(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては、それぞれ5.0×10⁻⁵モル、また小サイズ乳剤に対しては、それぞれ8.0×10⁻⁵モル添加した。更に、下記の添加剤Xを赤感性乳剤層にハロゲン*

*化銀1モル当たり、2.6×10⁻³モル添加した。

【0126】

【化34】

添加剤X

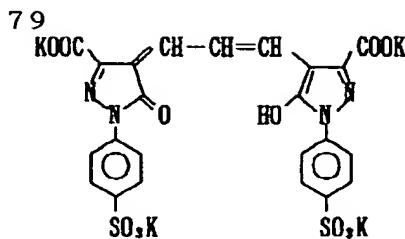
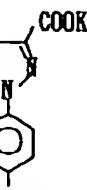


【0127】また、青感性乳剤層、緑感性乳剤層及び赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり3.3×10⁻⁴モル、1.0×10⁻³モル及び5.9×10⁻⁴モル添加した。更に、第二層、第四層、第六層及び第七層にもそれぞれ0.2mg/m²、0.2mg/m²、0.6mg/m²、0.1mg/m²となるよう添加した。また、青感性乳剤層と緑感*

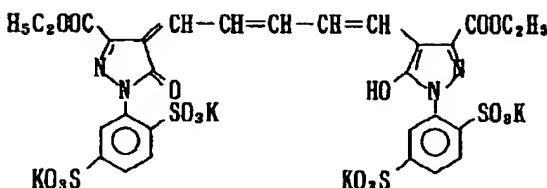
※性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、1×10⁻⁴モルと2×10⁻⁴モル添加した。またイラジエーション防止水溶性染料として、下記に示す化合物を第二、第四、および第六層に分割して添加した。

【0128】

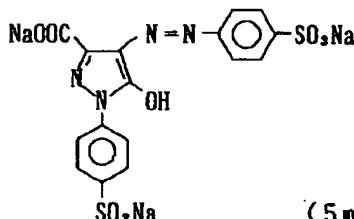
【化35】

(10mg/m²)

及び

(40mg/m²)

及び

(5mg/m²)

【0129】(層構成) 以下に各層の組成を示す。数字
は塗布量 (g/m²) を表わす。ハロゲン化銀乳剤は銀
換算塗布量を表わす。

支持体

* ポリエチレンラミネート紙

〔第一層のポリエチレンに白色顔料 (TiO₂ 含有率
15重量%) と青味染料 (群青) を含む〕

* 【0130】

第一層 (青感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤A (立方体、平均粒子サイズ0.88μmの大サイズ乳剤Aと0.70μmの小サイズ乳剤Aとの3:7混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数をそれぞれ0.08と0.10。各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。) 0.26

ゼラチン	1.4
イエローカブラー (ExY)	0.64
色像安定剤 (Cpd-1)	0.078
色像安定剤 (Cpd-2)	0.038
色像安定剤 (Cpd-3)	0.085
色像安定剤 (Cpd-5)	0.020
色像安定剤 (Cpd-9)	0.0050
溶媒 (Solv-1)	0.11
溶媒 (Solv-6)	0.11

【0131】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	1.0
混色防止剤 (Cpd-4)	0.11
溶媒 (Solv-1)	0.065
溶媒 (Solv-2)	0.22
溶媒 (Solv-3)	0.080

81

溶媒 (Solv-7)	0.010
紫外線吸収剤 (UV-B)	0.070

【0132】

第三層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0.55μmの大サイズ乳剤Bと0.39μmの小サイズ乳剤Bとの1:3混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数をそれぞれ0.10と0.08。各サイズ乳剤とも臭化銀0.7モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。） 0.11

ゼラチン	1.3
マゼンタカブラー (ExM)	0.13
紫外線吸収剤 (UV-A)	0.12
色像安定剤 (Cpd-2)	0.010
色像安定剤 (Cpd-5)	0.020
色像安定剤 (Cpd-6)	0.010
色像安定剤 (Cpd-7)	0.080
色像安定剤 (Cpd-8)	0.030
色像安定剤 (Cpd-10)	0.0020
溶媒 (Solv-3)	0.15
溶媒 (Solv-4)	0.22
溶媒 (Solv-5)	0.11

【0133】

第四層（混色防止層）

ゼラチン	1.0
混色防止剤 (Cpd-4)	0.11
溶媒 (Solv-1)	0.065
溶媒 (Solv-2)	0.22
溶媒 (Solv-3)	0.080
溶媒 (Solv-7)	0.010
紫外線吸収剤 (UV-B)	0.070

【0134】

30

第五層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0.55μmの大サイズ乳剤と、0.42μmの小サイズ乳剤との1:4混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.09と0.11、各サイズ乳剤とも臭化銀0.8モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。） 0.086

界面活性剤 (Cpd12)	0.006
ゼラチン	0.99
一般式 [II] のシアンカブラー（例示化合物Cp-1）	0.15
溶媒 (Solv-8)	0.45

【0135】

40

第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0.63
紫外線吸収剤 (UV-C)	0.35
色像安定剤 (Cpd-7)	0.050
溶媒 (Solv-9)	0.050

【0136】

第七層（保護層）

酸処理ゼラチン	1.0
ポリビニルアルコールのアクリル変性	
共重合体（変性度17%）	0.043

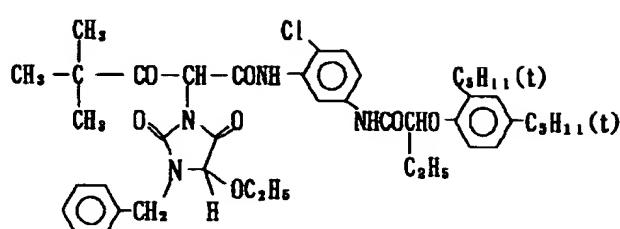
83

流動パラフィン
界面活性剤(Cpd-11)

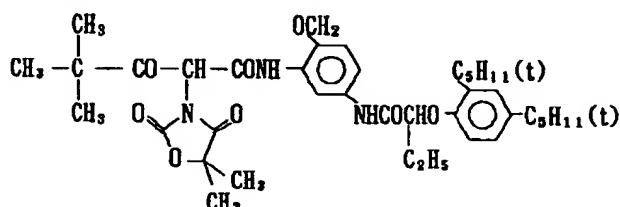
84

0.018
0.026

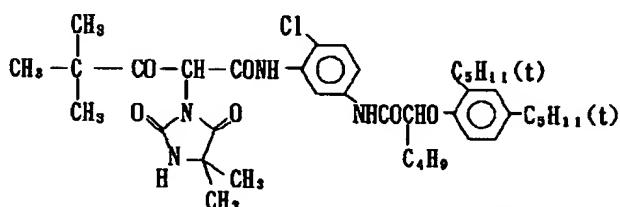
【0137】

(ExY) イエローカラー
(ExY-1)

(ExY-2)



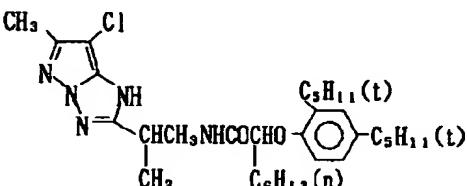
(ExY-3)



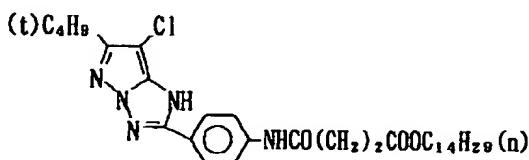
(モ比1:1:1)の混合物

(ExM) マゼンタカラー

(ExM-1)



(ExM-2)



(モ比1:5)の混合物

【0138】

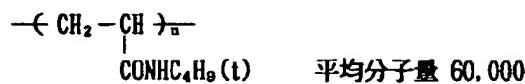
※※【化37】

(44)

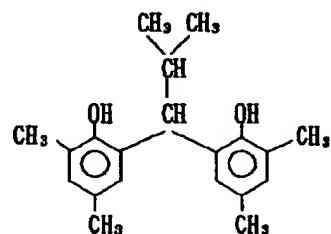
特開平11-246785

85

(Cpd-1) 色像安定剂



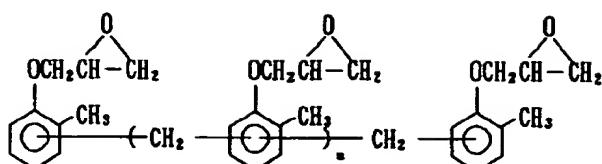
(Cpd-2) 色像安定剂



【0139】

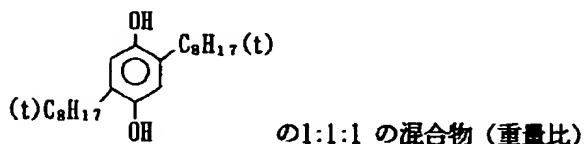
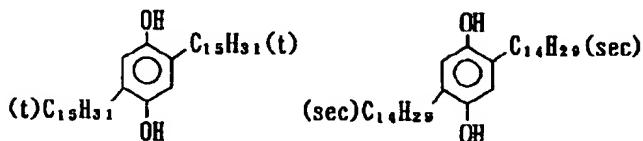
* * 【化38】

87
(Cpd-3) 色像安定剤



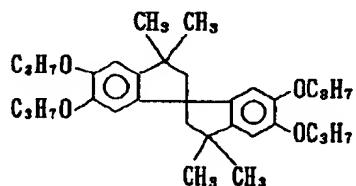
(n=0~15、平均値7~8)

(Cpd-4) 混色防止剤

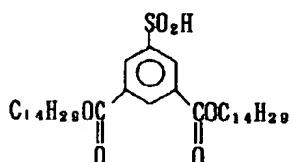


の1:1:1 の混合物 (重量比)

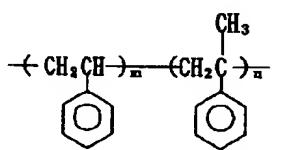
(Cpd-5) 色像安定剤



(Cpd-6) 色像安定剤



(Cpd-7) 色像安定剤



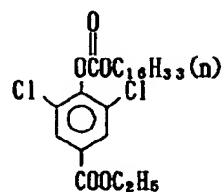
数平均分子量 600

n/m=10/90

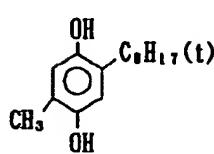
【0140】

* * 【化39】

89
(Cpd-8) 色像安定剤

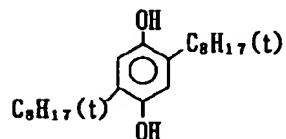


(Cpd-9) 色像安定剤



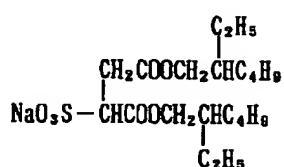
90

(Cpd-10) 色像安定剤

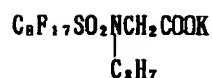


(Cpd-11) 界面活性剤

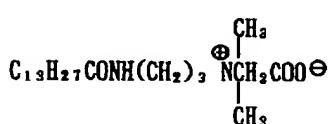
(1)



(2)



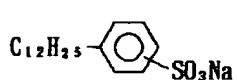
(3)



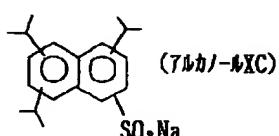
(1)、(2)、(3)の3:1:3の混合物(重量比)

(Cpd-12) 界面活性剤

(1)



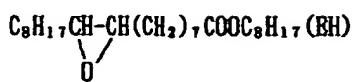
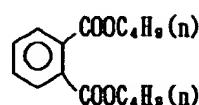
(2)



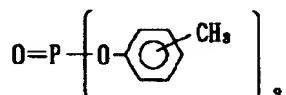
(1)と(2)の1:1混合物

【0141】

* * 【化40】

91
(Solv-1) 溶媒92
(Solv-2) 溶媒

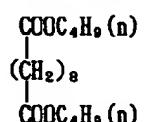
(Solv-3) 溶媒



(Solv-4) 溶媒



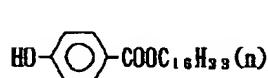
(Solv-5) 溶媒



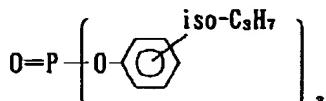
(Solv-6) 溶媒



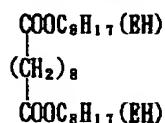
(Solv-7) 溶媒



(Solv-8) 溶媒



(Solv-9) 溶媒



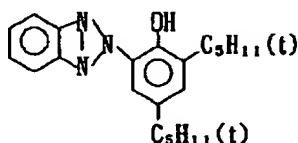
(BH)とは、2-エチルヘキシルを意味する。

【0142】

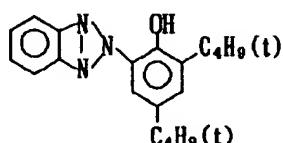
* * 【化41】

(UV-A) 紫外線吸収剤

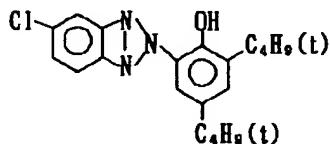
(1)



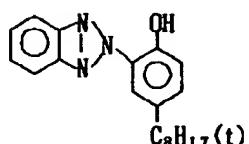
(2)



(3)



(4)



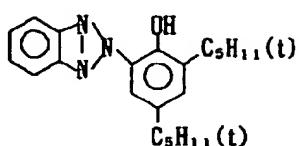
(1), (2), (3), (4)の5:2:2:1の混合物(重量比)

【0143】

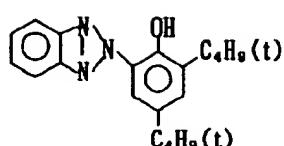
* * 【化42】

93
(UV-B) 紫外線吸収剤

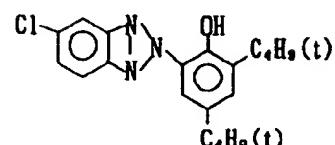
(1)



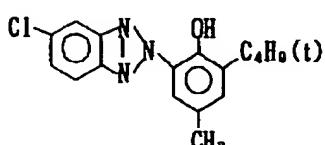
(2)



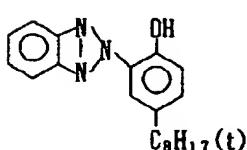
(3)



(4)



(5)



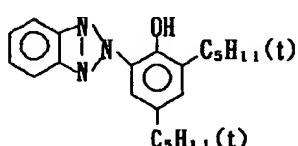
(1), (2), (3), (4), (5) の 5:2:2:2:1 の混合物(重量比)

【0144】

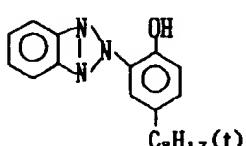
(UV-C) 紫外線吸収剤

* * 【化43】

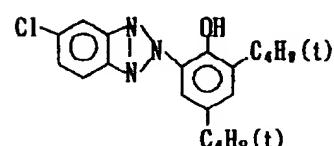
(1)



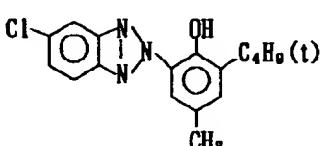
(2)



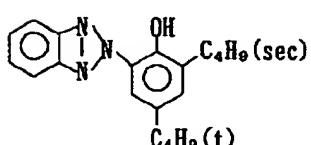
(3)



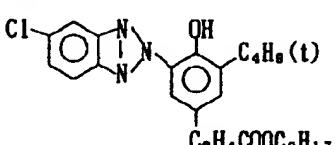
(4)



(5)



(6)



(1), (2), (3), (4), (5), (6) の 6:2:2:2:3:1 の混合物(重量比)

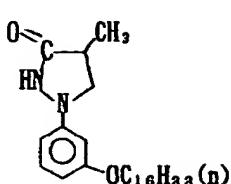
【0145】以上のように作製した感光材料101に対して、下記表6に示すように第五層の組成を変更した以外は全く同様にして、感光材料102～120を作製した。これらの変更に際しては一般式〔II〕のカプラーは等モルで変更した。また、これらの試料を作製する際に※

※調製したカプラー含有親油性微粒子の平均粒子サイズは、全て0.17～0.19μmの範囲にあった。

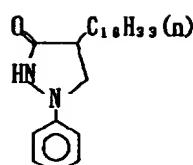
【0146】

【化44】

比較化合物 a



b



【0147】まず、感光材料104を塗布銀量の約30%が現像されるような像様露光後、ペーパー処理機を用いて、下記処理工程にてカラー現像液がタンク容量の2倍量補充されるまで連続処理を行った。

【0148】

いて、下記処理工程にてカラー現像液がタンク容量の2*

処理工程	温 度	時間	補充量	タンク容量
カラー現像	38.5°C	45秒	73ml	500ml
漂白定着	30~35°C	45秒	60ml	500ml
リシス(1)	30~35°C	20秒	—	500ml
リシス(2)	30~35°C	20秒	—	500ml
リシス(3)	30~35°C	20秒	370ml	500ml
乾燥	70~80°C	60秒		

*補充量は感光材料1m²あたり

(リシスは(3)→(1)への3タンク向流方式とした)

【0149】各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	700ml	700ml
トライソプロピレン(β)スルホン酸		
ナトリウム	0.1g	0.1g
エチレンジアミン四酢酸	3.0g	3.0g
1, 2-ジヒドロキシベンゼン-4, 6-		
ジスルホン酸2ナトリウム塩	0.5g	0.5g
トリエタノールアミン	12.0g	12.0g
塩化カリウム	6.5g	—
臭化カリウム	0.03g	—
炭酸カリウム	27.0g	27.0g
蛍光増白剤(WHITEM 4、住友化学製)	1.0g	3.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジエチルヒドロキシルアミン	1.1g	1.1g
ジナトリウム-N, N-ビス(スルホナート		
エチル)ヒドロキシルアミン	10.0g	13.0g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノア		
ニリン硫酸塩	5.0g	11.5g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH(25°C)	10.0	11.0

【0150】

漂白定着液(タンク液と補充液は同じ)

水	600ml
チオ硫酸アンモニウム(700g/リットル)	100ml
亜硫酸アンモニウム	40g
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	55g
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム	5g
臭化アンモニウム	40g

97

硝酸(6.7%)

水を加えて

pH(25°C) (酢酸及びアンモニウム水にて)

【0151】リンス液(タンク液と補充液は同じ)
イオン交換水(カルシウム、マグネシウムは各々3PPm以下)

【0152】次に、各試料に感光計(富士写真フィルム株式会社製、FWH型、光源の色温度3200°K)を用いて、センシトメトリー用三色分解光学ウエッジで階調露光を与えた。この時の露光は0.1秒の露光時間で250CMSの露光量になるように行った。これら試料を用い以下の評価を行った。

【0153】評価1(発色性:D_{max})

露光済みの試料はペーパー処理機を用いて、前記のランニング液で処理を行った。処理後各試料のシアン発色部(赤色露光部)に対しX-Rite 350濃度計(The X-Rite Company製)を用いてシアンの最大発色濃度(D_{max})を測定した。

【0154】評価2(処理時シアン混色)

処理後各試料のマゼンタ発色部(緑色露光部)の濃度が*20

表6

試料 No.	一般式(II) のカブラー	一般式(I) の フェニドン	(I)の(II)に 対する添加量	D _{max}	フレッシュでの		強制経時後の		備考
					ジル 混色	ジル シアン△D	ジル 混色	ジル シアン△D	
101	Cp-1	—	—	2.30	0.39	0.05	0.39	0.05	比較例
102	Cp-1	a	30	2.29	0.20	0.01	0.25	0.03	"
103	Cp-1	b	30	2.28	0.20	0.01	0.27	0.03	"
104	Cp-1	1	30	2.27	0.18	0.01	0.20	0.01	本発明
105	Cp-1	2	30	2.29	0.19	0.01	0.21	0.01	"
106	Cp-1	3	30	2.30	0.17	0.01	0.20	0.01	"
107	Cp-1	4	30	2.25	0.18	0.01	0.22	0.01	"
108	Cp-1	5	30	2.27	0.17	0.01	0.20	0.01	"
109	Cp-1	6	30	2.27	0.18	0.01	0.19	0.01	"
110	Cp-3	7	30	2.28	0.18	0.01	0.22	0.01	"
111	Cp-16	8	30	2.27	0.17	0.01	0.20	0.01	"
112	Cp-18	9	30	2.29	0.18	0.01	0.20	0.01	"
113	Cp-21	10	30	2.30	0.19	0.01	0.21	0.01	"
114	Cp-22	14	30	2.31	0.17	0.01	0.19	0.01	"
115	Cp-25	16	30	2.27	0.17	0.01	0.19	0.01	"
116	Cp-28	19	25	2.29	0.19	0.01	0.22	0.01	"
117	Cp-31	23	20	2.31	0.18	0.01	0.20	0.01	"
118	Cp-35	26	35	2.20	0.19	0.01	0.22	0.01	"
119	Cp-38	29	15	2.27	0.19	0.01	0.22	0.01	"
120	Cp-42	31	20	2.28	0.17	0.01	0.19	0.01	"

【0156】表6から明らかなように、本発明の感光材料はフェニドンを使用しない比較試料と比較して、処理混色、シアンステインとともに低減されていることがわかる。また、本発明の特定の構造ではないフェニドンa、bを使用した試料102、103と比較して本発明の感光材料は、強制条件で保存しても処理混色、シアンステインが顕著に低く、優れていることがわかる。

【0157】実施例2

実施例1の試料101において第5層の組成を以下の表7の様に変更した以外は同じ試料201～221を作製※50

98

30g

1000ml

4.8

*2.0を与える部分のシアン濃度を評価1と同様の測定機を用いて測定した。

評価3(処理時シアンステイン)

前に示した漂白定着液に含まれる亜硫酸アンモニウムを40gから4.0gに変更し、pHを4.8から8.0に変更した処理時のシアンステイン用漂白定着液を用いて処理を行った各試料のD_{min}部分のシアン濃度と、前述の漂白定着液を用いて処理を行ったときの各試料のD_{min}部分のシアン濃度との差を取り、その差を処理時のシアンステインとした。

評価4(生保存性)

試料を温度60°C、湿度70%の条件で1週間保存した。その後上記の評価2および3の試験を行い、写真性の生保存安定性を調べた。得られた結果を表6に示す。

【0155】

【表6】

※し、以下実施例1と同様にして露光、現像処理および各種の評価を行った。処理時混色および処理シアンステインの評価は実施例1と同じ方法で、また色再現性と光堅牢性は下記の方法で評価した。

評価5(色再現性)

評価1の処理工程で処理したシアン発色部の反射吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルのシアン領域の主吸収帯の短波端に存在する会合バンドが著しく大きく、色相が劣っているものを×、短波端に存在する会合バンドの程度が程よく色再現上有利であるものを○とした。

評価6(光堅牢性)

評価1の処理工程で処理した試料を、10万ルックスのキセノン光照射器を用いて14日間光照射した。照射時には、熱線カットフィルターと370nmでの光透過率が50%である紫外線カットフィルターを用いた。な*

*お、光堅牢性の評価においては、初濃度2.0における残存濃度のデータを記載した。得られた結果を表7示す。

【0158】

【表7】

表7

試料 No.	一般式(I) のアラ ン	一般式(I) の化 合 物	処理時混色	処理時△D マ ク シ テ イ ン	色再現性	光堅牢性 (残存率)	備 考
201	Cp-1	1 (30)*	0.15	0.01	○	91	本発明
202	Cp-1	2 (30)	0.17	0.01	○	89	〃
203	Cp-1	3 (30)	0.16	0.01	○	89	〃
204	Cp-1	4 (30)	0.16	0.01	○	88	〃
205	Cp-1	5 (30)	0.15	0.01	○	89	〃
206	Cp-1	6 (30)	0.17	0.01	○	89	〃
207	Cp-2	7 (30)	0.17	0.01	○	90	〃
208	Cp-3	8 (30)	0.17	0.01	○	91	〃
209	Cp-4	1 (20)	0.18	0.01	○	82	〃
210	Cp-5	1 (30)	0.18	0.02	○	83	〃
211	Cp-6	1 (15)	0.20	0.01	○	84	〃
212	Cp-13	9 (20)	0.19	0.01	○	86	〃
213	Cp-16	10 (30)	0.18	0.02	○	86	〃
214	Cp-23	12 (30)	0.18	0.01	○	79	〃
215	Cp-29	14 (30)	0.18	0.02	○	82	〃
216	Cp-31	15 (30)	0.18	0.01	○	82	〃
217	Cp-33	20 (30)	0.19	0.01	○	83	〃
218	Cp-35	23 (30)	0.19	0.02	○	86	〃
219	Cp-1	25 (30)	0.19	0.01	○	87	〃
220	Cp-1	26 (30)	0.18	0.01	○	83	〃
221	Cp-1	29 (30)	0.81	0.01	○	85	〃
101	Cp-1	—	0.39	0.05	○	65	比較例

* () 内は(I)に対する比率

【0159】表7によれば、本発明の一般式(I)のアエニドン化合物と一般式(I)のシアンカブラーを併用することで本発明の効果が有効に発揮されることが分かる。

【0160】実施例3

実施例1の試料101に対して以下の点を変更した試料301を作製した。

(層構成) 以下に各層の組成を示す。数字は塗布量(g)

第一層(青感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤A(立方体、平均粒子サイズ0.89μmの大サイズ乳剤Aと0.71μmの小サイズ乳剤Aとの3:7混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数をそれぞれ0.08と0.10。各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)	0.25
ゼラチン	1.4
イエローカブラー(E×Y)	0.62
色像安定剤(Cpd-1)	0.040
色像安定剤(Cpd-2)	0.032
色像安定剤(Cpd-3)	0.086
色像安定剤(Cpd-5)	0.015
色像安定剤(Cpd-13)	0.035
溶媒(Solv-3)	0.14
溶媒(Solv-6)	0.070

第二層(混色防止層)

ゼラチン	1.1
------	-----

※/m²)を表わす。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表わす。

支持体

30 ポリエチレンラミネート紙

〔第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO₂含有率20重量%)と青味染料(群青)を含む〕

【0161】

101	102
混色防止剤 (Cpd-4)	0.11
色像安定剤 (Cpd-7)	0.17
溶媒 (Solv-1)	0.070
溶媒 (Solv-2)	0.28
溶媒 (Solv-7)	0.011

【0162】

第三層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0.56μmの大サイズ乳剤Bと0.39μmの小サイズ乳剤Bとの1:3混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数をそれぞれ0.10と0.08。各サイズ乳剤とも臭化銀0.7モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。）	0.12
ゼラチン	1.3
マゼンタカブラー (ExM)	0.14
紫外線吸収剤 (UV-E)	0.13
色像安定剤 (Cpd-2)	0.011
色像安定剤 (Cpd-5)	0.011
色像安定剤 (Cpd-6)	0.010
色像安定剤 (Cpd-7)	0.080
色像安定剤 (Cpd-8)	0.028
色像安定剤 (Cpd-10)	0.0022
溶媒 (Solv-4)	0.20
溶媒 (Solv-5)	0.10
溶媒 (Solv-8)	0.20

第四層（混色防止層）

ゼラチン	1.1
混色防止剤 (Cpd-4)	0.11
色像安定剤 (Cpd-7)	0.17
溶媒 (Solv-1)	0.070
溶媒 (Solv-2)	0.28
溶媒 (Solv-7)	0.011

【0163】

第五層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0.57μmの大サイズ乳剤と、0.42μmの小サイズ乳剤との1:4混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.09と0.11、各サイズ乳剤とも臭化銀0.7モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。）	0.10
ゼラチン	0.91
シアソカブラー（例示化合物Cp-1）	0.15
溶媒 (Solv-8)	0.38

第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0.75
紫外線吸収剤 (UV-F)	0.33
溶媒 (Solv-10)	0.18

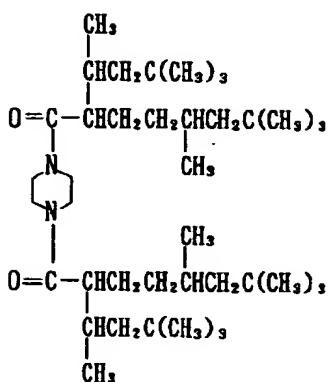
第七層（保護層）

酸処理ゼラチン	1.0
ポリビニルアルコールのアクリル変性	
共重合体（変性度17%）	0.043
流動パラフィン	0.018
界面活性剤 (Cpd-11)	0.026

【0164】

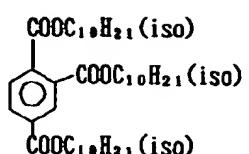
103

(Cpd-13) 色像安定剤



104

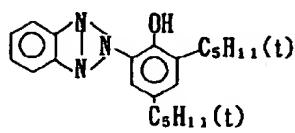
(Solv-10) 溶媒



【0165】

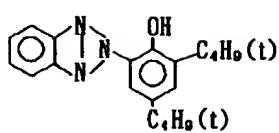
(UV-E) 紫外線吸収剤

(1)

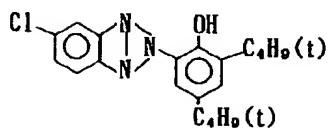


* * 【化46】

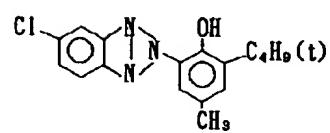
(2)



(3)



(4)



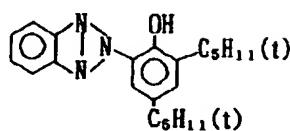
(1)、(2)、(3)、(4)の4:3:2:2 の混合物(重量比)

【0166】

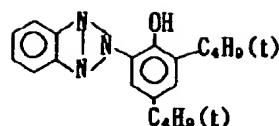
* * 【化47】

(UV-F) 紫外線吸収剤

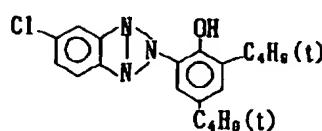
(1)



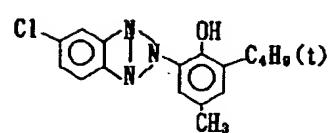
(2)



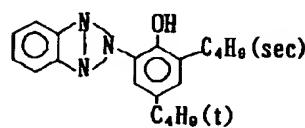
(3)



(4)



(5)



(1)、(2)、(3)、(4)、(5)の6:2:2:2:3の混合物(重量比)

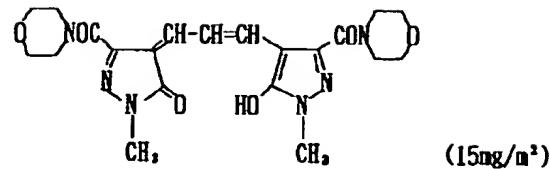
【0167】また、イラジエーション防止水溶性染料と
して、下記に示す化合物を第二層、第四層、及び第六層
に分割して添加した。

*

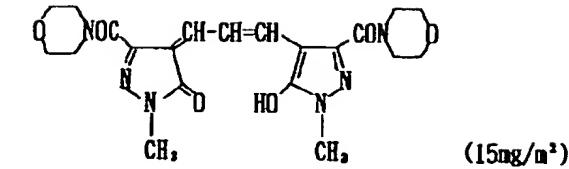
*【0168】

【化48】

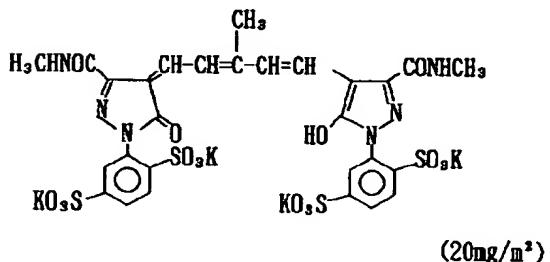
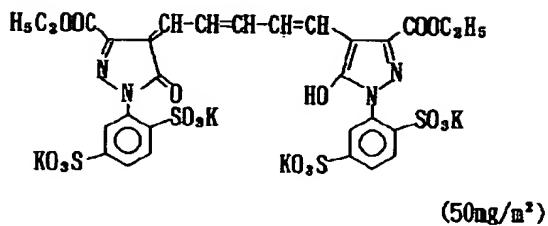
107



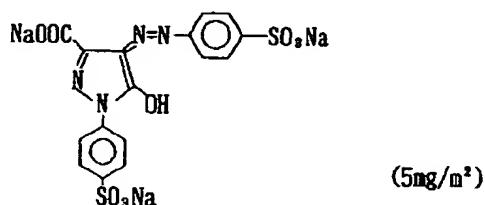
108



及び



及び



【0169】試料301に対して第五層のカブラーを含む油溶性分の組成が実施例2の試料202～221と同一となる様に変更した以外は試料301と全く同様の試料302～321を作製し、実施例1と同様の評価を行った。その結果、本発明に従えば発色性、処理安定性、色再現性及び光堅牢性に優れた感光材料が得られることが分かった。

*【0170】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、特定のフェニドン化合物を使用する本発明によって、発色性、色再現性に優れ、更にシアン混色とシアンステインが低く、しかも堅牢性も高いハロゲン化銀カラー写真感光材料が得られる。

*40

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 03 C 7/392

識別記号

F I

G 03 C 7/392

A